

**MOLEKULARE DIPOLBEWEGLICHKEIT UND
DIELEKTRISCHE ABSORPTION VON AMINEN
IN VERDÜNNTER LÖSUNG BEI
MIKRO- UND SUBMILLIMETERWELLEN**

D i s s e r t a t i o n

zur Erlangung des Grades

„Doktor der Naturwissenschaften“

am Fachbereich Physik
der Johannes Gutenberg - Universität in Mainz

ECKBERT WIECZOREK
geb. in Ludwigshafen/Rh.

Mainz 1981



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552617_0052

Molekulare Dipolbeweglichkeit und dielektrische
Absorption von Aminen in verdünnter Lösung
bei Mikro- und Submillimeterwellen

D i s s e r t a t i o n
zur Erlangung des Grades

"D o k t o r d e r N a t u r w i s s e n s c h a f t"

am Fachbereich Physik
der Johannes Gutenberg-Universität in Mainz



Eckbert Wieczorek
geb. in Ludwigshafen/Rh.

Mainz 1981



Dekan: Prof. Dr. P. Beckmann

1. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Klages

2. Berichterstatter: Prof. Dr. F. Hufnagel

Tag der mündlichen Prüfung: 15.12.81

Inhalt

A Einleitung	1
B Experimentelles	4
I Meßverfahren	4
1) Bestimmung der Dispersionsstufe S_{opt}	4
2) Absorptionsmessungen	4
a Resonanzverfahren	5
b Absorptionsmeßzellen	5
c Differenzmeßzelle	6
d Fourierspektrometer	11
II Durchführung der Messungen und Dipolsubstanzen	15
C Interpretation der Meßergebnisse	19
I Grundlagen	19
II Die durch die Messungen erfaßte Dispersionsstufe	25
III Die Mikrowellenabsorption	32
1) Durchführung der Analyse	32
2) Die Teilgebiete des Absorptionsspektrums am Beispiel von Anilin	35
3) Berücksichtigung von Trägheitskräften	37
4) Die Zuordnung der Absorptionsgebiete zu den Momentkomponenten	40
a Anilinderivate	41
b Aliphatisch gebundene Aminogruppe	46
c Die Dimethylamino-Gruppe	50
5) Gruppenmomente und Mesomerie	54
6) Moleküle mit mehreren Ringen	58
a Mehrere Phenylringe	58
b Dicyclohexylamin	68
7) Relaxationszeit der Debye-Absorption und effektiver Molekülradius	72
IV Die Absorption im fernen Infrarot	75
1) Analyse der FIR-Meßdaten	75
2) Die Spektren	79
a Primäre aromatische Amine	79
b Dimethylaminoderivate	84
c Aliphatische Amine	87
d Moleküle mit mehreren Ringen	91

D Zusammenfassung	96
Literaturverzeichnis	98
Anhang A	
Meßwerte	100
Anhang B	
Parameter der Mikrowellenabsorptionsgebiete	137

A Einleitung

Ausgehend von der Debye'schen Theorie ¹³⁾ der Dipolorientierung polarer Moleküle in Flüssigkeiten und der damit verbundenen anomalen Dispersion und Absorption haben sich dielektrische Untersuchungen zu einer wichtigen Methode bei der Strukturbestimmung entwickelt. Dabei waren es insbesondere Messungen an verdünnten Lösungen, in denen die Probleme der Dipol-Dipol-Wechselwirkung nicht auftreten, und die daher erste Erkenntnisse über das Orientierungsverhalten des Einzelmoleküls in der Flüssigkeit lieferten. Im Modell wurde das Dipolmolekül zunächst durch eine Kugel approximiert, deren Volumen zusammen mit der Viskosität des Lösungsmittels ein Maß für die Relaxationszeit ergab, der die Verluste am langwelligen Ausläufer des Absorptionsgebietes proportional sind.

Bald zeigten diesbezügliche Messungen bei m-Wellen, daß nicht alle Moleküle dieser Beziehung folgen; konnte sich nämlich ein Teil des Moleküls - die polare Gruppe - frei durch Rotation um ihre Bindung an den Molekülrumpf orientieren, so wurden kleinere dielektrische Verluste beobachtet als bei volumengleichen starren Molekülen. Besonders niedrige Werte wurden bei aromatischen Molekülen mit Aminogruppen gefunden ⁶⁾, sodaß bei ihnen neben der Rotation der polaren Gruppe um die N-C-Bindung ein besonderer Orientierungsmechanismus (Protonensprung ³⁶⁾) vermutet wurde. Dabei sollte die mesomere Wechselwirkung der π -Elektronensysteme der aromatischen Ringe mit dem einsamen Elektronenpaar des Stickstoffatoms diesen schnellen inneren Mechanismus begünstigen, worauf erstmals bei Diphenylamin hingewiesen wurde ³⁷⁾.

Untersuchungen von methyl- bzw. halogensubstituierten Aminen ließen eine Beeinflussung der Beweglichkeit durch Substituenten vornehmlich in den ortho-Positionen erkennen, die insbesondere bei Halogenen zu einer stärkeren Festlegung der Gruppe führen ³⁸⁾. Ebenso setzte die Substitution der beiden H-Atome innerhalb der Aminogruppe durch Methylgruppen die gemessenen m-Wellen-Verluste deutlich herab ³⁸⁾, woraus auf eine geringe Gruppenbeweglichkeit geschlossen wurde.

Der experimentelle Nachweis, daß die Orientierung des molekularen Dipols nicht durch einen einzigen Relaxationsprozeß zu beschreiben ist, konnte jedoch erst erbracht werden, als man in der Lage war, die Messungen in den Bereich der Mikrowellen auszuweiten³⁹⁾. Dabei erwiesen sich die gemessenen Absorptionskurven als breiter und flacher, als dies nach der Debye'schen Theorie zu erwarten war, so daß zu ihrer Beschreibung zwei voneinander unabhängige Relaxationsprozesse angesetzt wurden.

Da man nun die Relaxationszeit des schnellen Orientierungsprozesses besser abschätzen konnte, traten die Unterschiede zwischen aliphatisch und aromatisch gebundener Aminogruppe deutlicher hervor. So wurde die zweite Relaxationszeit bei Diphenylamin kürzer als 1 ps abgeschätzt, wonach die Gruppenbeweglichkeit dieses Moleküls gegenüber dem vergleichbaren aliphatischen Dicyclohexylamin zehnmal höher sein sollte⁴⁰⁾.

Dies war keineswegs durch eine Wechselwirkung mit Nachbarmolekülen im Rahmen eines hydrodynamischen Modells der Gruppenrotation zu begründen. Higasi und Smyth³⁴⁾ schlugen daher eine Drehung der Ringebenen als internen Orientierungsmechanismus vor. Damit sollte eine Änderung des Mesomermomentes verbunden sein, was zu dem Absorptionsgebiet mit der kleinen Relaxationszeit führt.

Ein ähnlicher Mechanismus wurde auch bei Triphenylamin vorgeschlagen⁴¹⁾, da für dieses Molekül bei Messungen in Benzollösung bis herab zu 2,6 mm Wellenlänge eine Relaxationszeit von 0,7 ps gefunden worden war⁴²⁾. Man vermutete eine Strukturinversion des Moleküls, die durch Beimischung einer sp^2 -Hybridisierung zum Elektronenzustand des N-Atoms und die dadurch ermöglichte mesomere Wechselwirkung erleichtert werden sollte. Diese Vorstellung wurde dann in modifizierter Form auch auf die aromatischen primären und sekundären Amine übertragen⁴³⁾.

Auch vergleichende Messungen an Molekülen mit Methoxy- bzw. Acetylgruppen^{44) 45)} wiesen auf die Sonderstellung hin, die Amino- bzw. Dimethylaminogruppe bei der Diskussion innerer Orientierungsmechanismen einnehmen.

Schließlich konnte bei Messungen bis zu Wellenlängen von 2 mm gezeigt werden, daß es notwendig ist, sowohl bei aromatischen wie auch bei aliphatischen Aminen neben der Haupt- und Gruppenrelaxation noch ein weiteres Absorptionsgebiet einzuführen, dessen Schwerpunkt im fernen IR-Spektralbereich liegt ¹¹⁾. Zugleich verschoben sich die auf diese Weise ermittelten Gruppenrelaxationszeiten gegenüber den bisher extrapolierten zu etwas höheren Werten, wobei auch die Gewichtungsfaktoren des zweiten Gebietes sich verringerten. Der Anteil des FIR-Gebietes an der Gesamtaborption ist danach für Aromate wieder besonders hoch.

Es bleibt daher zu untersuchen, welche Form die Absorptionskurven bei Wellenlängen unterhalb von 2mm haben, damit das FIR-Gebiet möglichst genau beschrieben werden kann. Mit der Entwicklung von Laserapparaturen im Submillimeterwellengebiet und der Verbesserung der Fourierspektroskopie, insbesondere im Bereich niedriger Wellenzahlen, besteht heute die Möglichkeit, den Frequenzbereich der anomalen Dispersion und Absorption, der zur Orientierung des permanenten Molekülmoments gehört, vollständig durch Messungen zu erfassen.

In der vorliegenden Arbeit wird daher bei einer ausgewählten Reihe von primären, sekundären und tertiären Aminen, an denen schon Untersuchungen bei Mikrowellen vorliegen, diese noch bestehende Lücke in den experimentellen Daten der Absorption bei Sub-mm-Wellen geschlossen. Damit soll versucht werden, die molekularen Prozesse unmittelbar zu erkennen, welche mit der molekülinternen Dipolorientierung der Amine zusammenhängen, und auf diese Weise Zeitkonstanten und zugehörige Dispersionsstufe bestimmen und diskutieren zu können.

B Experimentelles

I Meßverfahren

1) Bestimmung der Dispersionsstufe

Den statischen Wert der Dispersionsgröße bestimmt man, indem durch Einfüllen der Lösung in den Kondensator eines LC-Generators dessen Schwingungsfrequenz verändert wird.⁹⁾ Die beiden Frequenzen, mit einem Frequenzzähler gemessen und quadriert, liefern mit der Differenz der reziproken Werte und einer Apparatkonstanten $\Delta\epsilon'$. Der Bereich der anomalen Dispersion liegt bei den untersuchten Proben um zwei Größenordnungen höher als die Betriebsfrequenz der Meßanordnung ($\nu = 1,2$ MHz), sodaß praktisch kein Unterschied zwischen der Meßgröße $\Delta\epsilon'$ und dem statischen Wert $\Delta\epsilon_s$ besteht.

Mit einem Abbe-Refraktometer wird die Brechzahl bei der Natrium D Linie ermittelt. Über die Maxwell-Beziehung $\epsilon = n^2$ ist damit die Dispersionsgröße bei so hohen Frequenzen gegeben, daß sie keine Beiträge der Orientierungspolarisation enthält.

Die so mit der sog. optischen Methode bestimmte Dispersionsstufe (oft auch mit DK-Sprung bezeichnet) ergibt sich damit als Inkrement

$$\frac{\Delta S_{\text{opt.}}}{x} = \frac{\Delta \epsilon_s}{x} - \frac{\Delta n_D^2}{x},$$

wobei x die Molkonzentration und Δ die Differenz der Daten von Lösung und Lösungsmittel bezeichnen.

2) Absorptionsmessungen

Zur Messung der spezifischen dielektrischen Absorption von Flüssigkeiten werden insgesamt neun Apparaturen benutzt. Ihre Wirkungsweise beruht im wesentlichen auf vier verschiedenen Meßprinzipien. Der große Spektralbereich (die Wellenlängen liegen zwischen 60 cm und 30 μ m) und die unterschiedliche Leistungsab-

gabe der Meßsender (200 mW bis einige μ W) machen diese Vielfalt erforderlich. Im Folgenden wird kurz auf die Meßverfahren eingegangen.

a) Resonanzverfahren

Im Dezimeterwellengebiet wird ein koaxialer Durchgangsresonator¹⁾ mit dem zu untersuchenden Dielektrikum gefüllt. Die Resonatorlänge kann durch Verschieben des Innenleiters variiert werden. Aus der Änderung der Halbwertsbreite der Resonanzkurve wird die Absorptionsgröße $\Delta\epsilon''$ ermittelt, und aus der Verstimmung des Resonators errechnet man die Dispersionsgröße $\Delta\epsilon'$.

Als Mikrowellengeneratoren dienen für den Wellenlängenbereich zwischen 60 und 30 cm ein Meßsender (Rhode & Schwarz SLSD), für $\lambda = 15$ cm bzw. $\lambda = 10$ cm je ein Reflexklystron 2K28. Die Mikrowelle ist mit 1 kHz amplitudenmoduliert und wird mit einem Bolometer (Z 2208) empfangen. Anschließend wird das Signal mit einem Stehwellenmeßgerät (Hewlett-Packard, 425 E) frequenzselektiv verstärkt und angezeigt.

b) Absorptionsmeßzelle

Bei den Vakuumwellenlängen 3 cm, 1,5 cm, 8 mm und 4 mm werden zur Bestimmung der Absorptionsgröße $\Delta\epsilon''$ Transmissionsmessungen durchgeführt. Hierbei wird die durch eine Flüssigkeitsschicht bekannter Dicke hindurchtretende, mit 1 kHz modulierte Mikrowellenleistung mit einem Bolometer aufgenommen und wie oben mittels eines Stehwellenmeßgerätes angezeigt.

Die Messung bei $\lambda = 8$ mm unterscheidet sich insofern von den anderen, als hierbei eine Schichtdicke variabler Länge durchstrahlt wird. Ein Schreiber zeichnet das elektronisch logarithmierte Signal auf, während ein Kolben die Flüssigkeit in die Meßzelle pumpt. Zur Vermeidung störender Reflexionen an der Grenzschicht Luft-Dielektrikum ist die Zelle unter einem kleinen Winkel gegen die Horizontale geneigt, sodaß die im Hohlleiter geführte Welle auf eine gegen seine Achse geneigte Grenzfläche trifft.

Aus demselben Grunde sind die Zellen mit konstanter Schichtdicke zwischen zwei mit reinem Lösungsmittel gefüllten Vorkammern eingebaut, deren Flansche gegen die Hohlrohrachse abgeschrägt sind.

Nach diesem Prinzip ist auch die 4mm Apparatur (s. Abb. 1) neu aufgebaut worden. Bei der ursprünglich bestehenden Anordnung, die wie die 8mm Apparatur aufgebaut war, wurden verschiedene

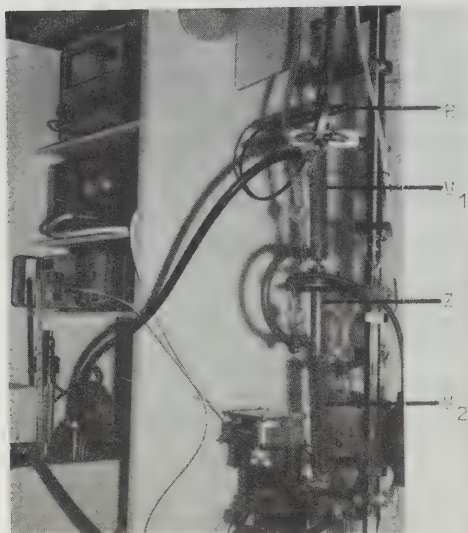


Abb.1: Neu aufgebaute Meß-
apparatur bei 4 mm
Vakuumwellenlänge

G = Gunn-Diode
M = Ferrit-Modulator
V₁, V₂ = Vorkammern
Z = Meßzelle
B = Bolometer

Steigungen der Absorptionsgeraden festgestellt, die auf unterschiedliche Schichtdickenänderungen beim Einfüllvorgang und beim Entleeren der Meßzelle zurückzuführen waren. Mit der neuen Anordnung, bei der die Schichtdicke jetzt konstant bleibt, können solche Abweichungen nicht mehr auftreten. Die einzelnen Bauteile sind durch verlustarme Glimmerfenster voneinander getrennt und mit einer gegen die benutzten Lösungsmittel resistenten Paste aus Mannitol, Dextrin und Glycerin ²⁾ gegeneinander abgedichtet.

Als Generatoren werden Reflexklystrons (3 cm: 2K25; 1,5 cm: 2K23; 8 mm: OKI 35V10) und ein Gunn-Oszillator (Hughes Aircraft Comp. 47244H-1401: 4 mm) verwendet. Bei allen Apparaturen sind als Empfänger Bolometer des Typs Z 220B eingebaut.

c) Differenzmeßzelle

Eine weitere, erstmals von Kilp ³⁾ beschriebene Methode wird bei den Wellenlängen 2, 1, 0,3 und 0,1 mm angewandt. Sie erlaubt grundsätzlich Messungen sowohl der dielektrischen Absorption als auch der Dispersion.

Bei dem Verfahren ist jeweils eine Meßzelle konstanter Länge durch ein verschiebbares Fenster in zwei Kammern aufgeteilt, die

von einem Strahlungsbündel nacheinander durchsetzt werden. Eine Kammer ist mit reinem Lösungsmittel gefüllt, die andere mit der zu untersuchenden Lösung. Das durchtretende Bündel wird mit einer Linse auf einen Golay-Detektor fokussiert und im Takt einer Modulationsfrequenz von 11 Hz phasenempfindlich verstärkt. Eine Ausnahme bildet die 2 mm - Apparatur ⁴⁾, bei der die Generatorleistung so groß (ca. 5 mW) ist, daß man auf die empfindlichen Golay-Detektoren verzichten kann. Die Leistung wird mit Bolometern (Alpha Industries Inc. D 990) empfangen. Sie kann daher mit 1 kHz moduliert und auf gewohnte Weise mit Stehwellenmeßgeräten angezeigt werden.

Um Fehler durch Leistungsschwankungen der Strahlungsquellen auszuschalten, wird ein Teil des Bündels vor dem Eintritt in die Meßzelle über einen Strahlteiler ausgekoppelt und in einen zweiten Detektor fokussiert. Meß- und Referenzsignal werden einem logarithmischen Ratiometer zugeführt, das zunächst den Quotienten aus beiden Spannungswerten bildet und diesen anschließend logarithmiert. Die so gewonnene Spannung gibt man auf den x-Eingang eines x-t-Schreibers, der ihren zeitlichen Verlauf bei gleichzeitiger Verschiebung des Trennfensters aufzeichnet. Wenn Vielfachreflexionen innerhalb der Meßzelle vernachlässigbar sind, ergibt sich eine Gerade, aus deren Steigung direkt die Differenzabsorption von Lösung und Lösungsmittel ermittelt wird. Anderenfalls läßt sich graphisch eine mittlere Steigung bestimmen.

Zur Erzeugung der Strahlung benutzt man bei 0,1 mm und 0,3 mm Wellenlänge eine Laseranordnung ⁵⁾ mit H_2O bzw. HCN-Gas als aktiver Substanz. Die Besetzungsinversion entsteht innerhalb einer Gasentladung. Neuerdings wird die Strahlung von 2 mm Wellenlänge durch eine Impattdiode (Hughes Aircraft Comp. 47 138H 1101) direkt erzeugt.

Bei 1 mm Wellenlänge muß hingegen mit Frequenzvervielfachung gearbeitet werden. Nach Angaben des Herstellers aus dem Jahre 1962 beträgt die Ausgangsleistung des verwendeten Klystrons (Philips YK 1010 Nr.443) bei 70 GHz 115 mW, was sicherlich nach der langen Betriebsdauer nicht mehr gewährleistet ist. Daher ist man darauf angewiesen, durch Anwendung spezieller Vervielfacherdioden eine möglichst große Leistung in der dritten Oberwelle zu erzeugen.

Im Folgenden sei daher etwas genauer auf die Herstellung der Vervielfacherdiode eingegangen.

Ein Kristallplättchen ist frei in die Oberwellenleitung eingebaut, vgl. Abb. 2. Vom Grundwellenleiter aus wird parallel zur Richtung des elektrischen Feldes der H_{10} -Welle ein mit einer Spitze versehener Metalldraht an den Kristall herangeführt, sodaß die Kontaktstelle in der Nähe der Hohlleiterwandung liegt. Eine der Oberwellenleitung nachgeschaltete Quetschleitung sorgt dafür, daß

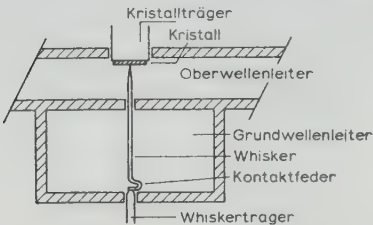
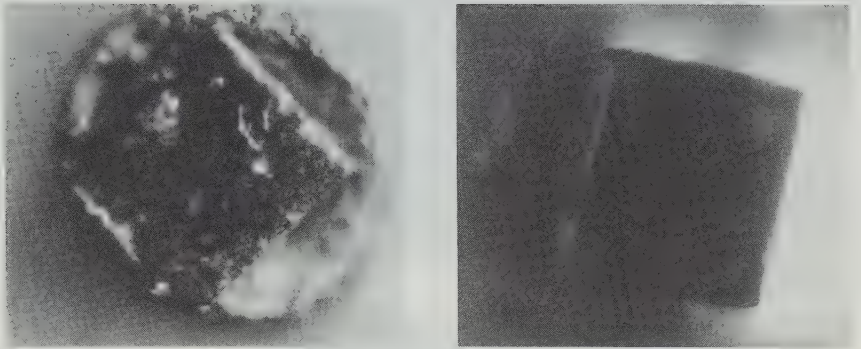


Abb. 2: Aufbau der Vervielfacherdiode (schematisch)

die erste und zweite Oberwelle unterdrückt werden und lediglich die dritte und alle höheren Oberwellen auf die Meßzelle treffen. Ein Einfluß der höheren Harmonischen auf die Absorptionsmessungen wurde nicht beobachtet, weil ihre Leistung entsprechend klein ist.

Verwendet wird ein 2,5 mm x 2,5 mm großer, etwa 0,15 mm dicker Si-Einkristall (s. Abb. 3), dessen Oberfläche von der $[111]$ -Ebene gebildet wird.⁸⁾ Der Kristall ist durch Dotierung mit Bor p-leitend und durch Ionenbeschuß mit Phosphor wurde eine etwa 0,1 μ m dicke Schicht implantiert, auf die der Metallkontakt aufgebracht wird. Als Folge dieser speziellen Dotierung werden kleinere Sperrströme, höhere Durchbruchspannungen und eine stärkere Krümmung der Kennlinie im Durchbruchgebiet gemessen. Die Diode wird daher mit einer negativen Vorspannung von ca. -5V bis -6V, je nach Leitfähigkeit des Halbleitermaterials, in der Nähe des Durchbruchs betrieben.



100 μm a)

100 μm b)

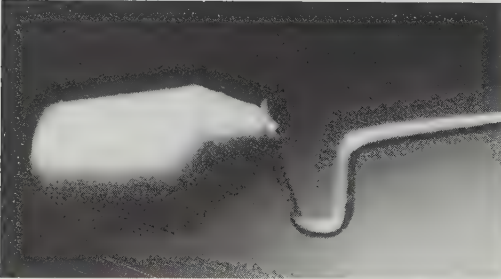
Abb. 3: Diodenkristalle a) nach 6-monatiger Betriebsdauer
b) nach Wegätzen der zerstörten Oberflächenschicht

Ein Wolframdraht mit einem Durchmesser von $50\mu\text{m}$ bildet den Metallkontakt. Die Abbildungen 4 zeigen die einzelnen Herstellungsphasen des sogenannten "Whiskers". Die Grenzfrequenz wie auch die Konversionsverluste der Vervielfacherdiode werden wesentlich durch die Sperrschichtkapazität beeinflusst, sodaß man bestrebt ist, die Kontaktfläche so klein wie möglich zu gestalten. Man erreicht dies dadurch, daß man den Metalldraht in konzentrierter KOH durch elektrolytisches Ätzen anspitzt. Auf Formierung des Metall-Halbleiter-Kontaktes durch hohe Ströme wurde verzichtet, da diese zwar den Richtstrom, nicht aber die harmonische Ausbeute erhöht.⁷⁾



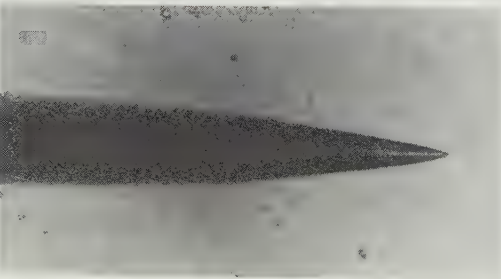
1.100 μm

4a) Auflöten des Wolfram-
drahtes auf den Whiske-
träger



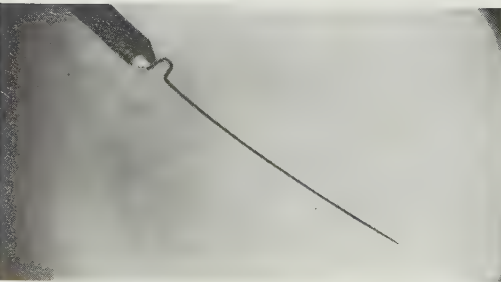
200 μm

4b) Gebogene Feder des
Spitzenkontaktes



25 μm

4c) Elektrolytisch geätzte
Kontaktspitze



1 mm

4d) Einbaufertiger Draht-
whisker

Abb. 4: Verstellung des Wolframdrahtwhiskers

d) Fourierspektrometer

Die Messungen im Wellenzahlenbereich von 50 cm^{-1} bis 300 cm^{-1} (Wellenlängen $0,2$ bis $0,03 \text{ mm}$) sind mit einem Fourierspektrometer (Bruker IFS 113) durchgeführt worden.

Eine Hg-Hochdrucklampe liefert die Strahlung, die über Pohlspiegel auf den Strahlteiler fokussiert wird. Für die vorliegenden Messungen wurden zwei Strahlteiler aus Polyäthylenterephthalat mit einer Dicke von $6 \mu\text{m}$ bzw. $12 \mu\text{m}$ gewählt, deren Transmissionspektren in Abb. 5 dargestellt sind. Ihnen ist noch die Charakteristik der leeren Zelle überlagert, die bei $\bar{\nu} = 200 \text{ cm}^{-1}$ ein Absorptionsmaximum aufweist. Dieses ist den Polypropylenfolien zuzuordnen, die die eigentliche Meßzelle gegen die evakuierte Probenkammer des Spektrometers abdichten. Ein Maß für die

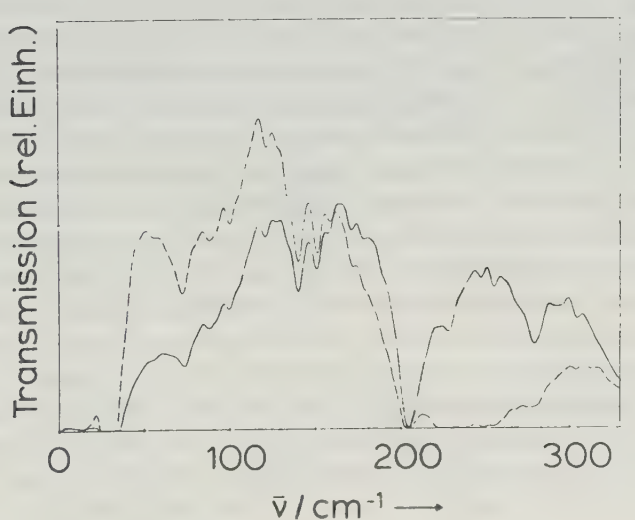


Abb. 5: Transmissionsspektrum bei leerer Meßzelle mit verschiedenen Strahlteilerdicken

— $d = 6 \mu\text{m}$; ---- $d = 12 \mu\text{m}$

teristik der leeren Zelle überlagert, die bei $\bar{\nu} = 200 \text{ cm}^{-1}$ ein Absorptionsmaximum aufweist. Dieses ist den Polypropylenfolien zuzuordnen, die die eigentliche Meßzelle gegen die evakuierte Probenkammer des Spektrometers abdichten. Ein Maß für die

Brauchbarkeit eines Strahlteilers ist sein spektraler Übertragungskoeffizient τ . Dieser gibt den auf die Wellenzahl bezogenen Bruchteil der eingestrahnten Leistung an, der über den Strahlteiler auf den Detektor übertragen werden kann. Für verlustlose Strahlteiler ist τ eine periodische Funktion der Wellenzahl des eingestrahnten Lichtes, deren Periode bestimmt wird von der Dicke h und dem Brechungsindex n des Strahlteilermaterials sowie dem Einfallswinkel der auftreffenden Strahlung θ . Der Abstand zweier Maxima ist bei konstantem n und θ umgekehrt proportional der Dicke h , was Abbildung 5 deutlich erkennen läßt. Der dünnere Strahlteiler ($d = 6\text{ }\mu\text{m}$; durchgezogene Linie) überträgt die einfallende Strahlungsleistung in dem betrachteten Spektralbereich innerhalb eines breiten Maximums auf den Detektor, wenn man von der Absorption der Polypropylenfolien absieht. Demgegenüber sind im Transmissionsspektrum des $12\text{ }\mu\text{m}$ dicken Strahlteilers (unterbrochene Linie) zwei deutliche Maxima durch ein Minimum im Bereich zwischen 200 und 250 cm^{-1} voneinander getrennt. Die geringere Höhe des zweiten Maximums erklärt sich aus der wegen der höheren Schichtdicke gesteigerten Absorption des Strahlteilermaterials bei höheren Wellenzahlen. Für die Messung von Bedeutung ist bei dem $12\text{ }\mu\text{m}$ dicken Strahlteiler der Wellenzahlbereich von 50 cm^{-1} bis etwa 150 cm^{-1} . Der spektrale Übertragungskoeffizient nimmt hier wegen seines zu niedrigeren Wellenzahlen verschobenen ersten Maximums höhere Werte an als bei dem dünneren Strahlteiler. Dieser wiederum überdeckt gerade den Wellenzahlenbereich ab 150 cm^{-1} bis 300 cm^{-1} mit höherer Leistungsübertragung, sodaß für die Messungen beide Strahlteiler benutzt werden. Wie weiter aus Abbildung 5 ersichtlich ist, sind keine Messungen unterhalb von 40 cm^{-1} möglich, desgleichen müssen die Daten im Bereich von 195 bis 215 cm^{-1} verworfen werden.

Die Meßzelle ist in vier einzelne Kammern aufgeteilt, die es erlauben bei vier verschiedenen Schichtdicken (5 , 10 , 15 und 20 mm) zu messen. Durch Drehung der Zelle um eine Achse senkrecht zum Strahlengang im Meßraum des Spektrometers, kann diese so orientiert werden, daß der Fokus des von der Hg-Lampe ausgehenden Lichtbündels im Zentrum der jeweils gewählten Meßkammer liegt.

Die Transmissionssignale gelangen über Verstärker und elektronische Filter digitalisiert in einen Rechner, der von den Interferogrammen die Fouriertransformierte bildet. Um die dazu erforderlichen Rechenzeiten möglichst kurz zu halten, und wegen der begrenzten Speicherkapazität des Rechners wird lediglich eine Kosinustransformation ausgeführt. Damit diese das richtige Spektrum liefert, muß gewährleistet sein, daß das Interferogramm symmetrisch bezüglich der Nullpunkteinstellung des Spiegels ist. Dies ist in der Praxis z.B. durch Fehljustierungen oder die Anwesenheit dispergierender Medien in einem der beiden Interferometerarme fast nie der Fall. Daher wird in der Umgebung des Weißlichtmaximums ein Teilbereich des aufgenommenen Interferogramms einer vollständigen Fouriertransformation unterzogen. Wegen der kleinen Intervallbreite im Ortsraum muß eine schlechte Auflösung im Wellenzahlraum in Kauf genommen werden, die jedoch keine Rolle spielt, da die so gewonnenen Spektren zur Phasenkorrektur erfahrungsgemäß keine Feinstruktur aufweisen.²⁶⁾ Multipliziert man das gemessene asymmetrische Interferogramm mit der Fouriertransformierten **der Phasenfunktion im Ortsraum**, erhält man das gewünschte symmetrische Interferogramm. Für die vorliegenden Messungen werden für die Phasenkorrektur jeweils 256 von insgesamt 4096 aufgenommenen Interferogrammpunkten benutzt. -Zur Apodisation wird eine Dreiecksfunktion mit der Interferogrammfunktion multipliziert. Die elektronischen Filter werden jeweils so eingestellt, daß bei der benutzten Spiegelgeschwindigkeit bis zu Wellenzahlen von 500 cm^{-1} gemessen werden kann. Das Auflösungsvermögen beträgt bei allen Spektren 4 cm^{-1} und pro Spektrum werden 256 Scans aufgenommen.

Mit einem bestimmten Parametersatz wird zunächst das Transmissionsspektrum des reinen Lösungsmittels aufgenommen und der gewonnene Datenblock auf einer Magnetplatte gespeichert. Danach werden mit dem gleichen Parametersatz die einzelnen Lösungen unterschiedlicher Konzentration gemessen.

Indem die verschiedenen Transmissionsspektren jeweils durch das des reinen Lösungsmittels maschinell dividiert und die Quotienten logarithmiert werden, gewinnt man für jede Konzentration den Absorptionskoeffizienten als Funktion der Wellenzahl.

Diese Spektren werden aufgezeichnet und anschließend von Hand geglättet. Daraufhin wird jeder Aufzeichnung eines Spektrums im Abstand von 5 cm^{-1} der Absorptionskoeffizient $\Delta\alpha$ entnommen, durch den zugehörigen Konzentrationswert dividiert und zusätzlich der dielektrische Verlust $\frac{\Delta\epsilon''}{x}$ bestimmt. Pro Wellenzahl erhält man so bei fünf verschiedenen Konzentrationen fünf verschiedene $\frac{\Delta\alpha}{x}$ bzw.

$\frac{\Delta\epsilon''}{x}$ -Werte, deren Mittelwerte ein erstes Absorptionsspektrum liefern. In der Praxis zeigt es sich, daß die mit der Laseranordnung bei $\lambda = 0,118 \text{ mm}$ ($84,6 \text{ cm}^{-1}$) gewonnenen Absorptionswerte nicht immer mit dem entsprechenden Wert der Spektrometermessung bei 85 cm^{-1} übereinstimmen. Daher werden alle Werte dieses ersten Absorptionsspektrums anschließend mit dem Verhältnis der Meßwerte von Laser- zu Spektrometermessung multipliziert.

Auf diese Weise gewinnt man die vorliegenden endgültigen Absorptionsspektren im fernen Infrarot.

II Durchführung der Messungen und Dipolsubstanzen

Von allen Dipolsubstanzen sind in jedem Lösungsmittel (mit Ausnahme von 2,4,6-Trichloranilin und N,N,N',N'-Tetramethyl-p-phenylendiamin, die beide nur in Dekalin ausreichend löslich sind) jeweils sechs (fünf bei Spektrometermessungen) verschieden konzentrierte Lösungen hergestellt worden. Die Stoffmengenkonzentration betrug 0,3 Molprozent bis, je nach Löslichkeit, maximal 2,8 Molprozent. Alle bei Raumtemperatur flüssigen Dipolsubstanzen wurden vor dem Einwiegen unter vermindertem Druck destilliert, die Lösungsmittel mindestens 24 Stunden mit Molekularsieben ¹²⁾ getrocknet.

Zusammen mit einer Messung des reinen Lösungsmittels erhält man auf diese Weise bis zu sieben Meßwerte, die in Abhängigkeit von der Konzentration aufgetragen werden. Alle Darstellungen dieser Art zeichnen sich durch einen linearen Verlauf aus, sodaß davon ausgegangen werden darf, daß einer bei Alkoholen ¹⁰⁾ beobachteten und bei Aminen nicht auszuschließenden Bildung von Assoziatkomplexen durch Wasserstoffbrücken bei den vorliegenden Messungen keine Bedeutung zukommt. So läßt sich eine Regressionsgerade anpassen, deren Steigung den auf unendliche Verdünnung extrapolierten Wert der betreffenden Meßgröße ergibt.

Der Korrelationskoeffizient liegt i.a. zwischen 0,995 und 1,000, außer bei einigen Messungen mit dem Abbe-Refraktometer, wo auch Werte bis herab zu 0,98 auftreten. Alle Apparaturen sind thermostatisiert, sodaß die Messungen bei einer konstanten Temperatur von 293 K (20°C) durchgeführt werden konnten.

Die in Tabelle 1 aufgeführten Dipolmoleküle sind in Anlehnung an eine frühere Arbeit ¹¹⁾ ausgewählt, nicht zuletzt deshalb, weil es interessant erscheint, dort in der Diskussion gezogene Schlüsse durch Messungen bei Submillimeterwellen und im fernen Infrarot zu überprüfen.

Der Tabelle entnimmt man eine Aufteilung in vier wesentliche Gruppierungen. Bei den ersten vier Molekülen ist die Aminogruppe an einen aromatischen Ring gebunden, der verschiedene Substituenten enthält. Darauf folgen drei Moleküle mit aliphatisch gebundener Aminogruppe, an die sich drei Dimethylamine anschließen,

Tabelle 1: Untersuchte Dipolmoleküle und Lösungsmittel

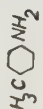
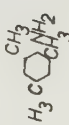
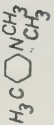
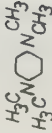
Dipol	Struktur	$\tau_{\text{eff}}/\text{nm}$	Molekulargewicht	Reinheit	Hersteller Best.Nr.
1 Anilin		0,315	93,19	99,5%	Merck 1261
2 p-Toluidin		0,381	107,16	99%	Fluka 89630
3 Mesidin		0,385	135,21	98%	Merck-Sch. 808606
4 Trichloranilin		0,413	196,46	98%	Fluka 91141
5 Cyclohexylamin		0,315	99,18	99,5%	Riedel de Haën 15330
6 Aminomethyl- cyclohexan		0,372	113,20	97%	Fluka 08454
7 Benzylamin		0,342	107,16	99%	Fluka 13180

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Dipol	Struktur	$\tau_{\text{eff}}/\text{nm}$	Molekulargewicht	Reinheit	Hersteller Best.Nr.
8 N,N-Dimethyl-anilin		0,387	121,18	99%	Merck-Sch. 803060
9 N,N-Dimethyl-p-toluidin		0,444	135,21	99%	Fluka 41690
10 N,N,N',N'-Tetramethyl-p-phenylen-diamin		0,469	164,25	97%	Merck-Sch. 821101
11 Dicyclohexylamin		0,381	181,32	99%	Merck-Sch. 802948
12 Diphenylamin		0,371	169,23	98%	Merck 3086
13 N-Methyldiphenylamin		0,379	183,25	./.	Eastman 2098
14 Triphenylamin		0,469	245,33	95%	Riedel de Haën 63799

Lösungsmittel	Molekulargewicht	Reinheit	Hersteller Best.Nr.
Heptan	100,21	99%	Merck/4305
Cyclohexan	84,14	99,5%	Merck/9666
Dekalin*	138,25	98%	Merck/803101

bei denen innerhalb der Aminogruppe der Wasserstoff durch Methylgruppen ersetzt ist. Den Schluß bilden die höheren Amine, bei denen mehrere Phenyl- bzw. Cyclohexylringe an das Stickstoffatom gebunden sind.

Die Relaxationszeit, mit der sich ein Dipolmolekül als Ganzes innerhalb einer Flüssigkeit orientiert, ist abhängig von der Viskosität des Lösungsmittels. Diese sind daher so gewählt, daß ein möglichst breiter Viskositätsbereich erfaßt wird (0,4 mPas bis 2,7 mPas bei Raumtemperatur).

Allerdings sind Messungen im fernen Infrarot derzeit noch immer auf die Verwendung aliphatischer Lösungsmittel beschränkt, da die starke Eigendämpfung durch stoßinduzierte Dipole bei Aromaten die der gelösten polaren Moleküle völlig überdeckt.

Unterschiede im Relaxationsverhalten, die auf die Wechselwirkung der π -Elektronensysteme von Dipol- und Lösungsmittelmolekülen zurückgeführt werden, sind bei Alkoholen und Phenolen zwar beobachtet worden, doch kann in dieser Arbeit eine derartige Wechselwirkung bei Aminen, wegen der Verwendung aliphatischer Lösungsmittel leider nicht verfolgt werden.

* Dekalin ist die technische Bezeichnung eines Isomeren-
gemisches bestehend aus cis- und trans-Dekahydronaphthalin

C Interpretation der Meßergebnisse

Die apparativen Möglichkeiten gestatten es mittlerweile, den Frequenzbereich der anomalen Dispersion und Absorption vollständig zu erfassen. So liegen in dieser Arbeit auch Meßergebnisse bei Submillimeterwellen und im fernen Infrarot vor, deren Interpretation nicht mehr allein durch die von Debye¹³⁾ entwickelte Theorie der dielektrischen Relaxation möglich ist. Es wird daher zunächst ein allgemeiner Formalismus besprochen, der es erlaubt, auch die hochfrequenten Anteile des Absorptionsspektrums befriedigend darzustellen, bevor auf die Einzelheiten der numerischen Analyse selbst eingegangen wird, auf der die sich anschließende Diskussion basiert.

I Grundlagen

Die Beschreibung der molekularen Dynamik innerhalb einer Flüssigkeit läßt sich gut mit Hilfe von Korrelationsfunktionen durchführen. Diese geben den zeitlichen Verlauf des statistischen Mittelwertes einer betrachteten physikalischen Größe (Orientierung, Drehimpuls, Drehmoment, etc.) wieder, bezüglich eines zu einem bestimmten Zeitpunkt herausgegriffenen Anfangswertes. Sind, wie im vorliegenden Fall, die Moleküle Träger eines permanenten Dipolmomentes μ , so kann dessen Korrelationsfunktion zur Untersuchung des Orientierungsverhaltens der Dipolmoleküle herangezogen werden. Bei verdünnten Lösungen in unpolaren Lösungsmitteln, in denen die Wechselwirkungen der einzelnen Dipolmoleküle untereinander vernachlässigt werden, kann man sich auf die Bestimmung der Autokorrelationsfunktion $C_1(t)$ des permanenten Dipolmomentes beschränken:

$$C_1(t) = \frac{\langle \mu(0) \cdot \mu(t) \rangle}{\langle \mu^2(0) \rangle} \quad (1)$$

Die eckigen Klammern bezeichnen den Mittelwert über den gesamten Phasenraum. Makroskopische Meßgröße ist die komplexe dielektrische Permittivität ϵ^* . Der Zusammenhang zwischen ihr und $C_1(t)$ wird durch Gleichung (2) wiedergegeben:

$$\frac{\varepsilon_S^* - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_S - \varepsilon_\infty} = \mathcal{L}_{i\omega} \{ -\dot{C}_1(t) \} = 1 - i\omega \mathcal{L}_{i\omega} \{ C_1(t) \} ; \quad (2)$$

ε_S : statische dielektrische Permittivität

ε_∞ : Permittivität bei so hohen Frequenzen, bei denen die Orientierungspolarisation keine Beiträge mehr liefert.

$\mathcal{L}_{i\omega}$: Laplacetransformierte bezüglich des Argumentes $i\omega$

Die zeitliche Ableitung von $C_1(t)$ läßt sich darstellen als Integral über die Gedächtnisfunktion der Dipolorientierung $K_0(t-t')$:²²⁾

$$\dot{C}_1(t) = - \int_0^t C_1(t') K_0(t-t') dt' ; \quad (3)$$

Die Beschreibung eines bestimmten Orientierungsprozesses kann daher durch geeignete Wahl von $K_0(t-t')$ optimiert werden. Diese Integro-Differentialgleichung wird mittels Laplace-Transformation gelöst, und man erhält:

$$\mathcal{L}_{i\omega} \{ C_1(t) \} = \frac{C_1(0)}{i\omega + \mathcal{L}_{i\omega} \{ K_0(t) \}} ; \quad (4)$$

mit $C_1(0) = 1$.

Zur Bestimmung von $C_1(t)$ ist es daher erforderlich, die Gedächtnisfunktion $K_0(t)$ der Dipolorientierung zu kennen. Sie läßt sich mit Hilfe der Korrelationsfunktion der Drehimpulse $C_J(t)$ darstellen:

$$K_0(t) = \langle \omega^2 \rangle \cdot C_J(t) ; \quad (5)$$

Deren zeitliche Ableitung $C_J(t)$ kann analog zu Gleichung (3) ebenfalls als Integral über eine Gedächtnisfunktion der Drehimpulse $K_1(t-t')$ formuliert werden, wodurch sich ein zu Gleichung (4) entsprechender Ausdruck für $\mathcal{L}_{i\omega} \{ C_J(t) \}$ ableiten läßt. Dieses

Verfahren kann man sukzessive anwenden und erhält auf diese Weise die Darstellung der Laplacetransformierten der Dipolkorrelationsfunktion als unendlichen Kettenbruch (Mori-Formalismus)²⁰⁾:

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_{i\omega}\{C(t)\} &= \frac{1}{i\omega + \mathcal{L}_{i\omega}\{K_0(t)\}} = \frac{1}{i\omega + \frac{K_0(0)}{i\omega + \mathcal{L}_{i\omega}\{K_1(t)\}}} = \\ &= \frac{1}{i\omega + \frac{K_0(0)}{i\omega + \frac{K_1(0)}{i\omega + \mathcal{L}_{i\omega}\{K_2(t)\}}}} = \dots \quad (6) \end{aligned}$$

Legt man für die Autokorrelationsfunktion der Dipolorientierung eine exponentielle Zeitabhängigkeit zugrunde, d.h.

$$C_1(t) := e^{-t/\tau_D}; \quad (7)$$

(τ_D : Korrelationszeit der Dipolorientierung), so führt dies auf die bereits von Debye abgeleiteten Gleichungen der dielektrischen Relaxation. Die Absorptionsgröße lautet dann:

$$\frac{\epsilon''}{\epsilon_S - \epsilon_\infty} = 1 - \operatorname{Re} i\omega \mathcal{L}_{i\omega}\{C_1(t)\} = \frac{\omega \tau_D}{1 + (\omega \tau_D)^2}; \quad (8)$$

$\operatorname{Re} \mathcal{L}_{i\omega}\{C_1(t)\}$ bezeichnet den Realteil der Laplacetransformierten von $C_1(t)$.

Diese Gleichung gibt jedoch den Verlauf der Meßkurven auf der hochfrequenten Seite nicht richtig wieder; sie setzt eine trägheitslose, sprunghafte Orientierung des Dipolmoleküls voraus, d.h. die Drehimpulskorrelationsfunktion $C_J(t)$ hat die Form einer δ -Funktion. Bei hohen Frequenzen führt dies auf einen konstanten Wert des Leistungsabsorptionskoeffizienten α (Debye-Plateau):

$$\alpha = \frac{\omega \epsilon''}{c_0 n}; \quad (9)$$

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} \alpha = \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{c_0 n \tau_D} = \text{const.}; \quad (10)$$

Dieses durch die Tatsache widerlegte Resultat, daß polare Substanzen keineswegs alle im sichtbaren Bereich eine konstante Absorption zeigen, kann dadurch korrigiert werden, daß man für das Abklingen der auf die Moleküle übertragenen Drehimpulse ebenfalls eine exponentielle Zeitabhängigkeit zugrunde legt:

$$C_J(t) = e^{-t/\tau_J}; \quad (11)$$

τ_J ist hierbei die Korrelationszeit der Drehimpulse.

Kann man die betrachteten Moleküle durch symmetrische Kreisel annähern, so gilt für die mittlere quadratische Winkelgeschwindigkeit:

$$\langle \omega^2 \rangle = \langle \omega_x^2 \rangle + \langle \omega_y^2 \rangle; \quad (12)$$

woraus sich unter Anwendung des Äquipartitionsprinzips mit

$$\frac{1}{I_x} + \frac{1}{I_y} = \frac{2}{I_1} \quad *) \quad (13)$$

die Gedächtnisfunktion der Drehimpulse $K_0(t)$ schreiben läßt:

$$K_0(t) = \frac{2kT}{I_1} e^{-t/\tau_J} \quad (14)$$

Die Absorptionsgröße ϵ'' berechnet sich zu:²³⁾

$$\frac{\epsilon''}{\epsilon_s - \epsilon_\infty} = \frac{\omega \tau_D}{(1 - \omega^2 \tau_D \tau_J)^2 + \omega^2 \tau_D^2} \quad (15)$$

Geht man auch hier zur Betrachtung des Leistungsabsorptionskoeffizienten über, so wird

*) I_x, I_y : Trägheitsmomente bzgl. x- und y-Achse

$$\alpha = \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{c_0 n} \frac{\omega^2 \tau_D}{(1 - \omega^2 \tau_D \tau_J)^2 + \omega^2 \tau_D^2} \quad (16)$$

und beim Grenzübergang zu hohen Frequenzen

$$\alpha \sim \frac{1}{\omega^2} . \quad (17)$$

Gleichung (16) hat die Form einer Lorentzkurve ²⁴⁾, mit der Resonanzfrequenz $\omega_0 = (\tau_D \tau_J)^{-\frac{1}{2}}$ und der Dämpfungskonstanten $\Gamma = (\tau_D / \tau_J)^{\frac{1}{2}}$:

$$\alpha = \frac{s}{c_0 n} \Gamma \omega_0 \frac{\left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^2}{\left[1 - \left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^2\right]^2 + \left(\Gamma \frac{\omega}{\omega_0}\right)^2} . \quad (18)$$

Das Maximum der Kurve liegt bei $\omega = \omega_0$ und hat die Höhe:

$$\alpha(\omega_0) = \frac{\Delta s \cdot \omega_0}{c_0 n \Gamma} . \quad (19)$$

Γ bestimmt die Halbwertsbreite gemäß

$$\Delta \omega_{1/2} = \Gamma \omega_0 . \quad (20)$$

Nun erweist sich jedoch auch diese Näherung als zu grob, um z.B. die experimentellen Ergebnisse bei kleinen starren Molekeln in verdünnter Lösung zu beschreiben. Man muß daher neben der Stetigkeit der Dipolorientierung die Drehimpulsänderung ebenfalls stetig ansetzen. Das bedeutet, daß die Übertragung der zu einer Drehimpulsänderung erforderlichen Drehmomente in einem "weichen" Stoß eine endliche Zeit erfordert, die man als Korrelationszeit der Drehmomente τ_M bezeichnet. Der einfachste Ansatz dafür ist wieder: ²¹⁾

$$C_M(t) = e^{-t/\tau_M} ; \quad (21)$$

Damit läßt sich für die spezifische dielektrische Absorption ein Ausdruck folgender Form errechnen:

$$\frac{\epsilon''}{\epsilon_s - \epsilon_\infty} = \frac{\omega \tau_D}{(1 - \omega^2 \tau_D \tau_J)^2 + \omega^2 (\tau_D + \tau_M [1 - \omega^2 \tau_D \tau_J])^2} \quad (22)$$

Mit den gleichen Abkürzungen wie oben bestimmt man den Absorptionskoeffizienten zu:

$$\alpha = \frac{s \omega_0 \Gamma}{c_0 n} \frac{\left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^2}{\left[1 - \left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^2\right]^2 + \omega^2 \left\{ \frac{\Gamma}{\omega_0} + \tau_M \left[1 - \left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^2\right] \right\}^2} \quad (23)$$

Das Maximum dieser Kurve ist zu höheren Frequenzen als ω_0 verschoben, sodaß die Frequenzlage dieses Absorptionsmaximums nicht mit der Resonanzfrequenz ω_0 identifiziert werden darf, sofern die obige Interpretation beibehalten wird. Für $\omega \rightarrow \infty$ erhält man im Grenzübergang:

$$\alpha \sim \frac{1}{\omega^4} ; \quad (24)$$

Mit dieser Näherung lassen sich alle hier gemessenen Absorptionskurven beschreiben, so daß es sich erübrigt, das Modell durch Einführung weiterer Korrelationszeiten noch mehr zu verfeinern.

II Die durch die Messungen erfaßte Dispersionsstufe

Mit den verfügbaren Apparaturen können Absorptionsmessungen an verdünnten Lösungen durchgeführt werden, die einen Frequenzbereich von drei Dekaden überdecken. Es bleibt zu untersuchen, wie hoch der Bruchteil der Gesamtabsorption ist, der, verursacht durch die Orientierung der permanenten Dipolmomente der Moleküle, durch die vorliegenden Messungen erfaßt wird.

Eine Antwort darauf gibt die Betrachtung der Dispersionsstufe. Die Beziehung zwischen Dispersions- und Absorptionsgröße wird allgemein durch die Kramers-Kronig-Beziehungen hergestellt, deren eine im vorliegenden Fall die spezielle Form annimmt:

$$\varepsilon_s - \varepsilon_\infty = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \varepsilon''(\omega) \, d \ln \omega. \quad (25)$$

Ist demnach der gesamte fragliche Absorptionsbereich durch Messungen erfaßt, so kann mit Gl. (25) die Höhe der Dispersionsstufe ermittelt werden.

Um herauszufinden, welcher Anteil der Dispersionsstufe durch die vorliegenden Absorptionsmessungen erfaßt worden ist, wird zum Vergleich die sogenannte optische Dispersionsstufe gemessen, die sich als Differenz von ε' bei 1,2 MHz und dem Quadrat der Brechzahl bei der Na_D -Linie ergibt. Der so erfaßte Spektralbereich ist erheblich größer als derjenige, der von den Absorptionsmessungen erfaßt wird. Die optische Dispersionsstufe S_opt könnte daher größer sein als die aus den Absorptionsmessungen bestimmte.

Will man den Teil von S_opt bestimmen, der allein mit der Orientierungspolarisation zusammenhängt, muß man den Anteil abtrennen, der auf die Deformationspolarisation zurückzuführen ist. Letztere entsteht hier dadurch, daß das am Ort des Moleküls wirksame innere Feld Ionen gegeneinander verschiebt und damit zusätzliche Momentkomponenten influenziert, die sogenannte Atompolarisation, deren Absorptionsfrequenzen im fernen und nahen IR-Spektralgebiet liegen. Dieser Bereich ist durch unsere Absorptionsmessungen aber nur in seinem niederfrequenten Teil erfaßt.

Wir betrachten den Teil der Absorptionskurve, der durch die Analyse des Mikrowellengebietes (vgl. III 1) beschrieben wird, als den Bereich, der auf die Orientierung permanenter Dipolmomente zurückzuführen ist. Die Resonanzlinien im fernen Infrarot sind demnach Beiträge der Deformationspolarisation, und wir müssen die zugehörigen Dispersionsstufen von S_{opt} subtrahieren, um einen Vergleichswert zur Dispersionsstufe der Orientierungspolarisation zu erhalten.

Als permanentes Dipolmoment μ_A wird somit der Teil des Gesamtdipolmomentes angesehen, der sich aus der Mikrowellenabsorption bestimmen läßt. Dazu wird aus der Debye'schen Gleichung mit Hilfe der Näherung nach Guggenheim²⁶⁾ ein Ausdruck für das Dipolmoment abgeleitet, der sich auf verdünnte Lösungen¹⁵⁾⁻¹⁸⁾ anwenden läßt:

$$\mu_A^2 = \frac{27 \epsilon_0 k T \frac{M_L}{S_L} S_A}{N_A (\epsilon_L' + 2) (n_D^2 + 2)} \quad (26)$$

mit: ϵ_0 : elektrische Feldkonstante

k : Boltzmannkonstante

N_A : Avogadro'sche Zahl

M_L : Molekulargewicht des Lösungsmittels

S_L : Dichte des Lösungsmittels

ϵ_L' : statische Dielektrizitätszahl des Lösungsmittels

n_D : Brechzahl des Lösungsmittels

T : absolute Temperatur

S_A : Dispersionsstufe

Bei Kenntnis der Dispersionsstufe, die man aus der Analyse der Mikrowellenabsorption gewinnt, und der Materialkonstanten des Lösungsmittels kann damit das permanente Dipolmoment berechnet werden (vgl. Tabelle 2, letzte Spalte).

Die den Molekülschwingungen zugeordnete Dispersionsstufe ΔS_{FIR} wird aus den Fourierspektren bestimmt. Zu einer Abschätzung versucht man den gemessenen Verlauf des Leistungsabsorptionskoeffizienten α mit Hilfe von Lorentzkurven zu beschreiben. Ersetzt

Tabelle 2: Aufteilung der Dispersionsstufe und permanentes Dipolmoment

$$S_{\text{opt}} = \Delta \epsilon_S - \Delta n_D^2$$

S_A = Dispersionsstufe der Mikrowellenabsorption

S_{FIR} = Dispersionsstufe der FIR-Schwingungen

$$S_{\text{opt}}^* = S_{\text{opt}} - \Delta S_{\text{FIR}}$$

$$\delta S = 100 \cdot (S_A - S_{\text{opt}}^*) / S_A$$

H: Heptan

C: Cyclohexan

D: Dekalin

Dipol-substanz	Lösungs-mittel	S_{opt}	S_A	ΔS_{FIR}	$S_A - S_{\text{opt}}^*$	$\delta S / \%$	μ_A / D
Anilin	H	1,59 ₂	1,48 ₂	0,02 ₂	-0,08 ₈	-5,9	1,42 ₇
	C	2,38 ₆	2,14 ₅	0,02 ₇	-0,21 ₄	-9,9	1,43 ₄
	D	1,71 ₁	1,49 ₁	0,02 ₈	-0,19 ₂	-12,9	1,38 ₉
Mesidin	H	1,37 ₀	1,26 ₉	0,04 ₈	-0,05 ₃	-4,2	1,32 ₀
	C	1,92 ₀	1,73 ₇	0,04 ₆	-0,13 ₇	-7,9	1,29 ₁
	D	1,45 ₆	1,29 ₅	0,03 ₇	-0,12 ₄	-9,6	1,29 ₄
p-Tolidin	H	1,11 ₉	1,05 ₈	0,03 ₀	-0,03 ₁	-2,9	1,20 ₅
	C	1,62 ₀	1,50 ₉	0,03 ₈	-0,07 ₃	-4,8	1,20 ₃
	D	1,21 ₈	1,11 ₆	0,02 ₁	-0,08 ₁	-7,3	1,20 ₂
Trichlor-anilin	D	2,24 ₈	1,63 ₁	0,26 ₈	-0,34 ₉	-21,4	1,45 ₂
Cyclohexyl-amin*	H	1,16 ₇	1,13 ₅	0,14 ₁	0,10 ₉	9,6	1,24 ₈
	C	1,64 ₅	1,59 ₂	0,14 ₇	0,09 ₄	5,9	1,23 ₆
	D	1,22 ₂	1,16 ₀	0,11 ₅	0,05 ₃	4,6	1,22 ₅
Aminomethyl-cyclohexan*	H	1,23 ₁	1,05 ₃	0,16 ₁	-0,01 ₇	-1,6	1,20 ₃
	C	1,65 ₇	1,40 ₉	0,21 ₆	-0,03 ₂	-2,2	1,16 ₃
	D	1,28 ₇	1,13 ₇	0,18 ₃	0,03 ₃	2,9	1,21 ₂
Benzylamin*	H	1,22 ₁	1,13 ₀	0,11 ₉	0,02 ₈	2,5	1,24 ₆
	C	1,63 ₀	1,54 ₇	0,14 ₉	0,06 ₆	4,2	1,21 ₈
	D	1,40 ₇	1,22 ₈	0,09 ₈	-0,08 ₁	-5,6	1,26 ₀

* $S_{\text{opt}} = (\Delta \epsilon_S / x)$ berechnet $- \Delta n_D^2 / x$;

Erläuterung s. Text

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Dipol- substanz	Lösungs- mittel	S_{opt}	S_A	ΔS_{FIR}	$S_A - S_{opt}^*$	$\delta S/\%$	ρ_A / D
N,N-Di- methylanilin	H	1,83 ₆	1,73 ₃	0,02 ₁	-0,08 ₂	-4,7	1,54 ₃
	C	2,45 ₃	2,43 ₈	0,04 ₈	0,03 ₃	1,4	1,52 ₉
	D	1,87 ₁	1,81 ₄	0,02 ₇	-0,03 ₀	-1,7	1,53 ₁
N,N-Di- methyl-p- toluidin	H	1,10 ₈	1,12 ₆	0,04 ₇	0,06 ₅	5,8	1,24 ₄
	C	1,53 ₉	1,45 ₄	0,05 ₁	-0,03 ₄	-2,3	1,18 ₁
	D	1,14 ₇	1,12 ₄	0,04 ₅	0,02 ₃	2,0	1,20 ₆
N,N,N',N'- Tetramethyl- p-phenylen- diamin	D	0,82 ₂	0,73 ₇	0,05 ₉	-0,02 ₆	-3,5	0,97 ₆
Triphenyl- amin	D	0,28 ₉	0,33 ₇	0,00 ₉	0,05 ₇	16,9	0,66 ₀
N-Methyldi- phenylamin	H	0,96 ₉	1,00 ₄	0,03 ₆	0,07 ₄	7,3	1,17 ₆
	C	1,53 ₃	1,59 ₀	0,04 ₀	0,09 ₇	6,1	1,23 ₅
	D	1,11 ₇	1,06 ₆	0,03 ₈	-0,01 ₃	-1,2	1,17 ₄
Diphenyl- amin	H	0,72 ₃	0,61 ₈	./.	-0,10 ₅	-17,0	0,92 ₁
	C	1,02 ₉	0,88 ₀	./.	-0,14 ₉	-17,0	0,91 ₉
	D	0,74 ₂	0,59 ₉	./.	-0,14 ₃	-23,9	0,88 ₀
Dicyclo- hexylamin	H	0,87 ₆	0,79 ₉	0,00 ₅	-0,07 ₂	9,0	1,04 ₈
	C	1,12 ₆	1,11 ₅	0,00 ₃	-0,00 ₈	-0,7	1,03 ₄
	D	0,82 ₆	0,82 ₇	0,00 ₄	0,00 ₅	0,6	1,03 ₄

man in Gl. (19) die Kreisfrequenz ω durch die Wellenzahl $\bar{\nu}$, so findet man für die Maximalabsorption an der Resonanzstelle:

$$\alpha_{\max} = \frac{2\pi}{n} \frac{\Delta\bar{\nu}}{\bar{\nu}_0^2} \Delta S_L. \quad (27)$$

Hierbei sind:

- n : Brechzahl des Lösungsmittels
- $\Delta\bar{\nu}$: Halbwertsbreite der Resonanzkurve
- $\bar{\nu}_0$: Resonanzfrequenz (in cm^{-1})
- ΔS_L : Anteil der Dispersionsstufe

Die Werte für Maximalabsorption, Resonanzfrequenz und Halbwertsbreite werden zunächst für jede Lorentzkurve einzeln bestimmt und daraus ΔS_L errechnet. Ein erster Wert für die Dispersionsstufe der Deformationspolarisation ΔS_{FIR} ergibt sich dann als Summe aller ΔS_L Werte. Eine genauere Abschätzung dieses Beitrages erfolgt bei der Diskussion des Absorptionsgebietes im fernen Infrarot. Dieser Wert ist neben der aus der Mikrowellenabsorption gewonnenen Dispersionsstufe S_A und der nach der optischen Methode bestimmten S_{opt} in Tabelle 2 aufgeführt.

Der aus den Mikrowellendaten resultierende Beitrag zum Gesamt-sprung ist in allen Fällen auf mindestens 3% genau. Für die Abschätzung der Resonanzbeiträge muß jedoch eine relative Unsicherheit von etwa 10% in Kauf genommen werden, da insbesondere Linien unterhalb von 200 cm^{-1} sehr große Halbwertsbreiten zeigen. So sind die Kurvenmaxima relativ breit und unscharf, so daß die Frequenzlage des Maximums nur sehr grob angegeben werden kann. Da jedoch diese Beiträge bei den betrachteten Molekülen stets weniger als 14% der gesamten optischen Dispersionsstufe ausmachen, ist die durchgeführte Abschätzung völlig ausreichend.

Subtrahiert man ΔS_{FIR} von der mit der optischen Methode gemessenen Dispersionsstufe S_{opt} , erhält man einen Wert S_{opt}^* , der mit der aus der Mikrowellenanalyse bestimmten Dispersionsstufe der Orientierungspolarisation S_A verglichen werden kann. Die Unsicher-

heit in S_{opt}^* ist daher wesentlich durch den Meßfehler von S_{opt} bestimmt und liegt i.a. unter 5% (vgl. Meßwerte in Anhang A).

Neben der auf S_A bezogenen relativen Abweichung δS der beiden Dispersionsstufen der Orientierungspolarisation ist zur besseren Beurteilung gleichzeitig ihre Differenz als Absolutwert in Tabelle 2 angegeben.

Besonders große Abweichungen findet man bei Trichloranilin, Diphenylamin und Triphenylamin. Letzteres zeichnet sich durch ein besonders kleines Dipolmoment aus. Außerdem ist es in aliphatischen Lösungsmitteln nur sehr schwer löslich. Die Konzentration der Lösungen darf 0,5 Mol% nicht überschreiten, wenn Übersättigung vermieden werden soll. Durch Temperaturerhöhung läßt sich zwar die Löslichkeit erhöhen, doch fällt beim Abkühlen auf die Meßtemperatur von 20°C die Dipolsubstanz sofort wieder aus und bildet einen Bodensatz. Die Meßunsicherheit beträgt daher schon allein 15%. Berücksichtigt man noch die Genauigkeit, mit der die numerische Analyse durchgeführt werden kann, so dürfte auch in diesem Fall die Dispersionsstufe der Orientierungspolarisation vollständig erfaßt worden sein.

Auch Diphenylamin besitzt mit $\mu_A \approx 0,91$ D ein sehr kleines permanentes Dipolmoment, ist jedoch in allen Lösungsmitteln gut löslich, sodaß die Abweichung der beiden Dispersionsstufen nicht mit Meßunsicherheiten zu begründen ist. Vielmehr ist der Anteil des FIR-Spektralgebietes bis auf die Inversionslinie (vgl. Kapitel IV) überhaupt nicht erfaßt, da die Messungen lediglich bis 200 cm^{-1} ausgedehnt worden sind. Dabei werden jedoch durch ein starkes Anwachsen der Absorptionswerte oberhalb von 150 cm^{-1} weitere Absorptionslinien bereits angedeutet, deren Anteil an der Dispersionsstufe allerdings nicht abgeschätzt werden konnte.

Die hohe Abweichung bei Trichloranilin ist möglicherweise auf Verunreinigungen zurückzuführen. Bei den stark rot gefärbten Lösungen bildet sich ständig ein schwarzer Niederschlag, was sich auch durch Umkristallisation in Benzol nicht beseitigen läßt.

Bei allen anderen Molekülen kann man davon ausgehen, daß im Rahmen der Meßgenauigkeit das Absorptionsgebiet, das nach obiger

Festlegung durch die Orientierung der permanenten molekularen Dipole hervorgerufen wird, vollständig erfaßt worden ist.

Dies konnte bisher erst an einigen starren Dipolmolekülen nachgewiesen werden. Für die hier untersuchten Amine lagen lediglich Messungen bis 2mm Wellenlänge vor, sodaß man zur Bestimmung von S_A auf mehr oder weniger grobe Extrapolationen angewiesen war.

Mit Hilfe der Dispersionsmessungen bei Dezimeterwellen und den Parametern der Analyse des Mikrowellengebietes kann $\Delta\epsilon_s/x$ berechnet und mit dem gemessenen Wert der statischen Dielektrizitätszahl verglichen werden. Dabei treten besonders bei den aliphatischen Aminen Unterschiede zwischen beiden Werten auf. Setzt man das berechnete $\Delta\epsilon_s/x$ in die optische Dispersionsstufe ein und vergleicht das damit gefundene S_{opt}^* mit S_A , ergibt sich bei diesen Molekülen eine bessere Übereinstimmung, als wenn der gemessene Wert für $\Delta\epsilon_s/x$ eingesetzt wird (vgl. hierzu Meßwerte in Anhang A). Dem in Tabelle 2 angegebenen Wert für S_{opt} liegt daher für die aliphatischen Amine die berechnete statische Dielektrizitätszahl zugrunde (s. *).

III Die Mikrowellenabsorption

1) Durchführung der Analyse

Vergleicht man die vorliegenden Meßkurven mit denen starrer Moleküle, so fällt ein wesentlicher Unterschied sofort auf: die Absorptionskurven der Amine sind im allgemeinen sehr viel breiter als bei starren Molekülen. Insbesondere findet man bei Molekülen mit aromatisch gebundener Aminogruppe zwei von insgesamt drei im Meßbereich liegenden Maxima unterhalb von etwa 10 cm^{-1} . Im Folgenden wird dieser langwellige Bereich als Mikrowellenabsorption bezeichnet. Das zweite Maximum deutet bereits auf ein Absorptionsgebiet hin, das der beweglichen Komponente des Dipolmomentes zuzuordnen sein wird (vgl. z.B. Abb. 9).

In einem ersten Schritt wird versucht, den Kurvenverlauf der Mikrowellenabsorption nicht wie bei starren Molekülen im wesentlichen durch zwei, sondern wegen seiner Breite durch drei getrennte Absorptionsgebiete zu beschreiben. Der einfacheren Handhabung wegen wird hier der Relaxationszeitverteilung nach Fröhlich²⁶⁾ für jedes Gebiet der Vorzug gegeben:

$$\frac{\Delta \epsilon''}{S} = \sum_{i=1}^3 G_i F_i; \quad \text{mit} \quad \sum_{i=1}^3 G_i = 1; \quad \text{und} \quad (28)$$

$$F_i = \frac{1}{P_i} \arctan \left(\frac{\omega \tau_i}{1 + (\omega \tau_i)^2} \cdot 2 \sinh \frac{P_i}{2} \right);$$

Dabei ist $p_i = \ln(\tau_{\max}/\tau_{\min})$ ein Maß für die Breite der durch $\tau_{\max}$ und $\tau_{\min}$ begrenzten Relaxationszeitverteilung und $\tau_i = \sqrt{\tau_{\max} \cdot \tau_{\min}}$ die mittlere Relaxationszeit, die mit $\omega = 1/\tau_i$ die Lage des Maximums des i-ten Terms der Absorptionskurve angibt.

Ein Rechenprogramm (TI 59) gestattet es, die neun Parameter, die den Kurvenverlauf bestimmen, (drei Relaxationszeiten τ , drei Fröhlichparameter p , zwei Gewichtsfaktoren G und die Dispersionsstufe S) unabhängig voneinander zu variieren. Die erforderlichen Startwerte werden normierten graphischen Darstellungen von $\log \Delta \epsilon''$ gegen $\log \bar{\nu}$ mit Hilfe von Schablonen entnommen. Mit den so be-

stimmten Anfangsparametern werden dann für jede Wellenzahl, bei der ein Meßpunkt vorliegt, der zugehörige Wert $\Delta \varepsilon''(\bar{\nu})/x$ und sein relativer Fehler bezüglich des Meßwertes errechnet. Die Summe über das Quadrat aller relativen Fehler ist dann ein Maß für die Güte der Anpassung. Die Parameter werden solange variiert, bis die Summe einen Minimalwert annimmt. Die diesem Minimum zugehörigen Parameter bilden dann die Ergebnisse dieser ersten numerischen Analyse.

Schon bei der Bestimmung der Startwerte für diese Analyse mit Hilfe von Schablonen war vorauszusehen, daß eine Beschreibung mit Fröhlichkurven im hochfrequenten Teil der Kurven (oberhalb von 10 cm^{-1}) nicht immer gelingen wird. Viele Absorptionskurven fallen wesentlich stärker ab als eine Debye-Kurve, sodaß das dritte Teilgebiet im Anschluß an die erste Analyse gesondert untersucht wird. Dazu werden die aus den beiden langwelligen Gebieten berechneten Absorptionswerte von den Meßwerten subtrahiert und versucht, an diese Differenzabsorption einen Term nach Gl. (15) bzw. (22) anzupassen. Dabei werden vor allem auch die in ausreichender Zahl vorhandenen Meßpunkte des Fourier-Spektrometers herangezogen, um insbesondere die abfallende Flanke dieses Teilgebietes möglichst genau zu erfassen. Zur Analyse dieses Gebietes werden vierzehn verschiedene Wertepaare $(\Delta \varepsilon''/x | \bar{\nu})$ herangezogen.

Alle vier Parameter (die drei Korrelationszeiten für die Orientierung τ_D , die Drehimpulse τ_J , die Drehmomente τ_M und das Gewicht G) werden in logarithmisch äquidistanten Schritten mit der gleichen Routine:

$$x_n = x_i (1 - \Delta x) \left(\frac{1 + \Delta x}{1 - \Delta x} \right)^{\frac{n}{N}} ; \quad 0 \leq n \leq N; \quad (29)$$

solange variiert, bis die Fehlersumme wiederum ein Minimum wird. Um den Startwert x_i wird dabei ein Intervall der Breite $2 \Delta x$ konstruiert, das in $N-1$ Teilintervalle zerlegt wird. x_n ist dabei der aktuelle Wert des zu variiierenden Parameters. Durch fortwährende Verkleinerung der Intervallbreite Δx und durch Erhöhung der Zahl der Teilintervalle (Vergrößerung von N) gelangt man so recht schnell zu einer befriedigenden Anpassung.

In vielen Fällen, besonders bei der aliphatisch gebundenen Amino-
gruppe, kann jedoch die abfallende Flanke kaum durch Meßpunkte
belegt werden, sei es, daß der Gewichtsanteil des dritten Gebie-
tes relativ gering ist, sei es, daß langwellige Ausläufer von
nahe gelegenen, starken Resonanzlinien die Flanke überdecken
(s. Abb. 11). Dann läßt sich das dritte Gebiet natürlich nicht
mit der gleichen Sicherheit separieren, wie das bei Anilin mög-
lich ist. Eine befriedigende Übereinstimmung der berechneten Da-
ten mit den Meßwerten erhält man nur dann, wenn die Resonanzli-
nien im FIR-Gebiet ebenfalls hinreichend gut angepaßt werden. Die
Einzelheiten dieser Analysen werden in Kapitel IV ausführlich
diskutiert.

Bei den Analysen der dritten Gebiete stellte sich heraus, daß,
zumindest bei den Absorptionskurven, in denen die hochfrequente,
abfallende Flanke über einen ausreichenden Frequenzbereich unge-
stört gemessen werden konnte, die Gewichtungsfaktoren für ein pola-
res Molekül unabhängig vom Lösungsmittel etwa den gleichen Wert
annehmen. Inwieweit solche Übereinstimmungen auch für die beiden
ersten Gebiete gelten, wird in einer anschließenden Analyse über-
prüft, in der alle drei Gebiete im Zusammenhang erneut analysiert
werden. Es werden sich zwar keine grundlegenden Änderungen der
bisher gewonnenen Daten zeigen, jedoch kann man jetzt durch die
gezieltere Wahl von Startwerten und Intervallbreiten eine höhere
Genauigkeit in der Anpassung der gesamten Absorptionskurven des
Mikrowellenbereiches erwarten.

Die Fröhlichparameter waren bei der ersten Analyse für die beiden
langwelligen Teilgebietestets kleiner als 0,8, sodaß diese bei-
den Terme der Einfachheit halber jetzt als Debye-Terme angesetzt
werden. Dies ist keine wesentliche Einschränkung, wie die aus-
führliche Diskussion von Anilin noch zeigen wird. Das dritte Ge-
biet wird wie oben als Lorentz- bzw. Quentrec-Bezot-Term analy-
siert. Auch diese Analysen sind mit vierzehn Wertepaaren
($\Delta\epsilon''/x|\bar{\nu}$) durchgeführt worden. Der Verlauf der Absorptionskurve
wird so durch einen analytischen Ausdruck beschrieben, der von
maximal acht Parametern bestimmt ist. Diese Parameter bilden die
wesentliche Grundlage der nachfolgenden Diskussion.

2) Die Teilgebiete des Absorptionsspektrums am Beispiel von Anilin

Bereits die graphischen Darstellungen (Abb. 9, 10, 11, 12) lassen erkennen, daß mindestens zwei unterschiedliche Orientierungsmechanismen angenommen werden müssen, um den experimentell gefundenen Verlauf richtig zu beschreiben. Das molekulare Dipolmoment der Amine kann man dazu bezüglich eines molekülfesten Koordinatensystems in zwei zueinander senkrechte Komponenten zerlegen. Die im folgenden als Parallelkomponente $\mu_{\parallel}$ bezeichnete ist starr mit dem Molekülgerüst verbunden und orientiert sich so wie das Molekül als Ganzes. Die dazu senkrechte Komponente $\mu_{\perp}$ folgt in der Orientierung der bezüglich des starren Molekülrumpfes beweglichen Gruppe. Aus den Analysedaten für die Gewichtungsfaktoren lassen sich mit Gl. (26) Partialmomente berechnen, die den einzelnen Absorptionsgebieten zugeordnet sind. Nun sind die Analysen aber mit drei Absorptionsgebieten durchgeführt worden, was zwei unterschiedliche Zuordnungen dieser Partialmomente zu $\mu_{\perp}$ und $\mu_{\parallel}$ offenläßt.

Es ist daher zunächst zu überprüfen, inwieweit es tatsächlich erforderlich ist, drei Absorptionsgebiete zur Beschreibung heranzuziehen, oder ob es möglicherweise gelingt, mit nur zwei Gebieten, zu denen je eine breitere, kontinuierliche Relaxationszeitverteilung gehört, die experimentelle Kurve in ähnlicher Genauigkeit darzustellen.

Wegen des größeren Frequenzbereiches, über den sich die Absorptionskurve erstreckt, wird zu diesem Zweck die Messung von Anilin in Dekalin herangezogen. Außerdem ist die hochfrequente Flanke des kurzwelligen Gebietes in diesem Beispiel gut durch Meßpunkte festgelegt, sodaß auch seine Parameter aus der Analyse ziemlich genau festliegen. Es wird daher versucht, das langwellige Absorptionsgebiet durch Verwendung einer Fröhlichverteilung zu beschreiben, deren Breite variiert wird. Diese Kurve wird an die langwellige Flanke und das zugehörige Maximum angepaßt, sodaß, wie aus Abb. 10 ersichtlich ist, fünf Meßpunkte zur Anpassung herangezogen werden können. Subtrahiert man die mit den so gewonnenen Parametern berechneten Absorptionswerte von den Meßwerten, so erhält man den Verlauf der verbleibenden Absorptionskurve, wie er in Abb. 6 dargestellt ist.

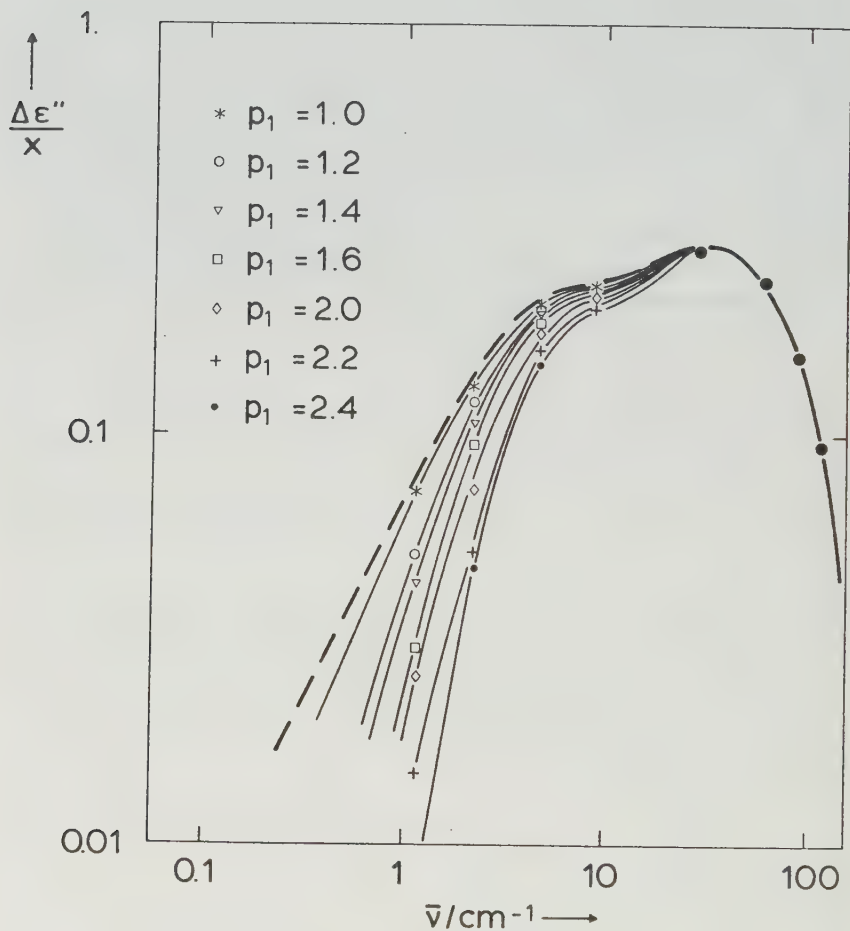


Abb. 6: Restabsorption von Anilin in Dekalin nach Abzug des Hauptgebietes bei Variation seines Fröhlichparameters p_1 .

Der Anstieg der langwelligen Flanke dieser Restabsorption ist durchweg steiler als bei einer Debye-Kurve, deren Anstieg zum besseren Vergleich ebenfalls mit eingezeichnet ist (unterbrochene Linie). Da aber jede Überlagerung von Relaxationsprozessen Absorptionskurven liefert, die niemals steiler als eine Debye-Kurve

ansteigen, muß der Fröhlichparameter kleiner als $p = 1,0$ gewählt werden. Dann ist es aber nicht mehr möglich, die Restabsorption durch einen einzigen Relaxationsprozess zu beschreiben, und wir müssen zunächst von der Existenz von drei Absorptionsgebieten ausgehen.

3) Berücksichtigung von Trägheitskräften

Es bleibt noch zu prüfen, inwieweit die Berücksichtigung von Trägheitskräften den Anstieg der Restabsorption modifizieren kann. Diese Korrektur führt bei starren Molekülen auf einen steileren hochfrequenten Abfall der Absorptionskurve als bei einer Debye- oder Fröhlichkurve. Am deutlichsten treten die Änderungen des Kurvenverlaufs hervor, wenn der Gewichtsfaktor des Hauptgebietes möglichst groß ist. Dies ist bei NN-Dimethylanilin mit $G_1 = 0,85$ der Fall. Daher werden als Ergänzung die Meßergebnisse dieses Moleküls in die Betrachtungen miteinbezogen.

Zunächst werden für die Rechnung wieder unterschiedlich breite Fröhlichverteilungen für die Hauptgebiete angenommen. Diese ersetzt man sodann durch zwei Quentrec-Bezot-Terme gleichen Gewichtes.¹⁹⁾ Bei Anilin sind die Korrelationszeiten der Drehimpulse τ_J mit den aus den Rotationskonstanten im Gaszustand³⁰⁾ bestimmten Werten für $I_{\perp}$ ($1,92 \cdot 10^{-45} \text{ kgm}^2$) und den beiden Korrelationszeiten der Orientierung berechnet (s. Gl. (30)).

Zur Berechnung von $I_{\perp}$ bei Dimethylanilin wird der Einfachheit halber eine ebene Struktur des Moleküls angenommen. Diese Einschränkung ist gerechtfertigt, wie auch aus den Momentkomponenten in Tabelle 7 abzulesen ist. Aus den Bindungsabständen werden dann die Trägheitsmomente bezüglich der drei Hauptachsen errechnet, deren eine in Richtung von μ_H zeigt. Sind x und y die anderen Hauptachsen und I_x und I_y die zugehörigen Trägheitsmomente, so ist $I_{\perp}$ durch Gleichung (13) gegeben.

Für Dimethylanilin erhält man damit $I_{\perp} = 4,15 \cdot 10^{-45} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$. Mit

$$\tau_J = \frac{I_{\perp}}{2kT} \frac{1}{\tau_D} \quad (30)$$

läßt sich dann bei Kenntnis von τ_D das zugehörige τ_J ermitteln.

Die Korrelationszeiten τ_m für die Drehmomente werden vernachlässigt. Die Parameter des dritten Gebietes werden beibehalten und nicht variiert, da Änderungen des Hauptabsorptionsgebietes sich in erster Linie auf das benachbarte zweite Absorptionsgebiet auswirken werden. Tabelle 3 gibt eine Übersicht über die mit und ohne Berücksichtigung der Trägheitskräfte gewonnenen Parameter der beiden langwelligen Gebiete.

Tabelle 3: Änderung der Parameter der beiden langwelligen Gebiete unter Berücksichtigung der Trägheitskräfte bei Anilin und Dimethylanilin.

τ_1 : mittlere Relaxationszeit der Fröhlichverteilung

NN-Dimethylanilin

$\rho_1 = 0,01$

	Heptan		Cyclohexan		Dekalin	
	ohne $I_{\perp}$	mit $I_{\perp}$	ohne $I_{\perp}$	mit $I_{\perp}$	ohne $I_{\perp}$	mit $I_{\perp}$
τ_J/ps	0	0,09 ₇	0	0,06 ₆	0	0,03 ₄
τ_1/ps	10,83	10,55	15,35	15,64	30,16	30,29
G_1	0,85 ₃	0,86 ₇	0,84 ₉	0,85 ₃	0,83 ₀	0,82 ₃
τ_2/ps	0,44	0,27	0,54	0,54	1,98	2,27
G_2	0,08 ₇	0,06 ₅	0,07 ₆	0,07 ₅	0,08 ₄	0,08 ₂

Anilin

$\rho_1 = 0,01$

	ohne $I_{\perp}$	mit $I_{\perp}$	ohne $I_{\perp}$	mit $I_{\perp}$	ohne $I_{\perp}$	mit $I_{\perp}$
τ_J/ps	0	0,09 ₉	0	0,06 ₉	0	0,04 ₆
τ_1/ps	4,77	4,76	6,69	6,84	10,5	10,27
G_1	0,48 ₉	0,49 ₄	0,49 ₇	0,48 ₆	0,51 ₇	0,50 ₆
τ_2/ps	1,13	1,00	1,21	1,09	1,00	1,07
G_2	0,24 ₄	0,24 ₆	0,25 ₆	0,26 ₈	0,25 ₅	0,23 ₂

Man sieht deutlich, daß die Gewichte der beiden Gebiete praktisch überhaupt nicht verändert werden, was auch für die Relaxationszeit des Hauptgebietes gilt.

Wirklichen Änderungen unterliegen die Relaxationszeiten des zweiten Gebietes, die in Heptan und Cyclohexan verringert, in Dekalin dagegen erhöht werden. Erwartungsgemäß werden bei Dimethylanilin diese Zeiten stärker verschoben als bei Anilin.

Der Anstieg der langwelligen Flanke der Restabsorption ändert sich aber nur unwesentlich, sodaß auch mit dieser Korrektur bei Anilin kein einheitliches Gebiet für diesen Teil der Absorptionskurve angesetzt werden kann.

Schließlich werden bei Anilin vier unterschiedlich breite Relaxationszeitverteilungen für das Hauptgebiet herausgegriffen ($p=0,5$; $1,0$; $1,5$ und $2,0$) und nach Aufspaltung in zwei Quentrec-Bezot-Terme deren Gewicht verändert. Hiermit kann man zwar erreichen, daß der langwellige Anstieg der Restabsorption dem einer Debye-kurve nahekومت, aber sie läßt sich auch dann nicht als einheitliches Absorptionsgebiet mit einer kontinuierlichen Relaxationszeitverteilung beschreiben.

Eloranta ¹¹⁾ findet für das erste Gebiet einen Fröhlichparameter

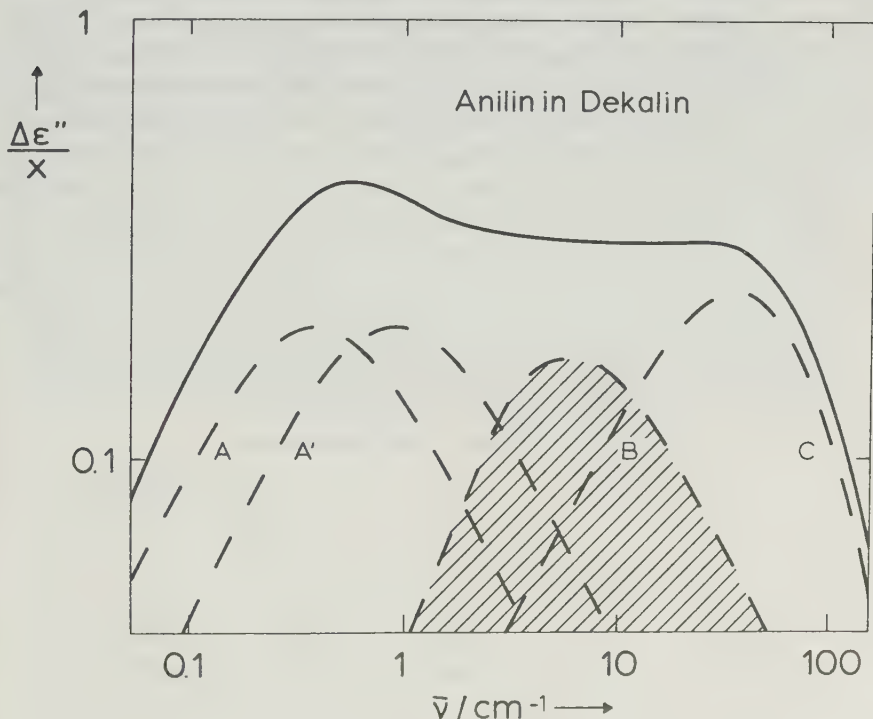


Abb. 7: Zerlegung der Absorptionskurve von Anilin in Dekalin in einzelne Teilgebiete (Erklärung siehe Text)

von 1,5. Daher zeigt Abb. 7 an diesem Beispiel die Zerlegung der Absorptionskurve im Mikrowellenbereich.

Die mit A und A' bezeichneten Gebiete geben den Verlauf der beiden Quentrec-Bezot-Terme wieder, die man aus der Zerlegung der Fröhlichverteilung erhält. Gebiet C ist das konstant gehaltene dritte Gebiet, dessen Daten in Tabelle I (Anhang B) aufgeführt sind. Der schraffiert hervorgehobene Bereich B bleibt dann als Restabsorption bestehen. Sein Gewichtungsfaktor liegt ungefähr in der Größenordnung eines Quentrec-Bezot-Terms und beträgt bei dieser Zerlegung etwa 0,2.

4) Die Zuordnung der Absorptionsgebiete zu den Momentkomponenten

Im vorhergehenden Abschnitt konnte am Beispiel des Anilins gezeigt werden, daß zu einer vollständigen Beschreibung der Absorptionskurven mindestens drei Teilgebiete anzusetzen sind. Damit muß geklärt werden, wie die beiden Momentkomponenten $\mu_{\perp}$ und $\mu_{\parallel}$ diesen drei Gebieten zuzuordnen sind. Eine Möglichkeit besteht darin, die beiden langwelligen Gebiete der molekülfesten und das kurzwellige der beweglichen Komponente zuzuordnen, andererseits kann allein das langwellige Gebiet zu $\mu_{\parallel}$ gehören und die beiden anderen zu $\mu_{\perp}$, vgl. Tabelle 4. Wie bei allen folgenden aus den Gewichtungsfaktoren der analysierten Meßkurven berechneten Komponenten gilt $\mu_{\parallel} = \sqrt{G_{\parallel}} \cdot \mu_A$ und $\mu_{\perp} = \sqrt{G_{\perp}} \cdot \mu_A$, wobei μ_A aus den Absorptionsmessungen bei Mikrowellen abgeleitet ist, also den Beitrag der FIR-Molekülschwingungen nicht enthält.

Tabelle 4: Zur Zuordnung der Momentkomponenten in Anilin

	$G_1 = G_{\parallel};$	$G_2 + G_3 = G_{\perp}$	$G_1 + G_2 = G_{\parallel}$	$G_3 = G_{\perp}$
	$\mu_{\parallel}/D$	$\mu_{\perp}/D$	$\mu_{\parallel}/D$	$\mu_{\perp}/D$
Heptan	0,99 ₈	1,01 ₀	1,22 ₁	0,73 ₇
Cyclohexan	1,01 ₂	1,01 ₇	1,24 ₅	0,71 ₂
Dekalin	0,99 ₉	0,96 ₅	1,22 ₀	0,66 ₃
Mittelwert	1,00 ₃	1,00 ₁	1,22 ₉	0,70 ₄

Um zu entscheiden, welcher der beiden Fälle zutrifft, werden diese Werte verglichen mit solchen, die man aus Messungen im Gaszustand ableiten kann. Abb. 8 zeigt, wie sich die Komponenten $\mu_{||}$ und $\mu_{\perp}$ aus den Bindungsmomenten zusammensetzen. Dazu be-

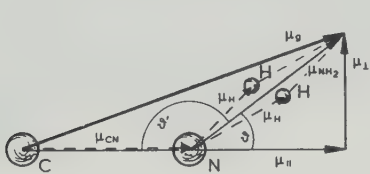


Abb. 8: Zusammensetzung der Momentkomponenten

nötigt man den Neigungswinkel ϕ' zwischen der C-N-Bindungsrichtung und der Ebene, die von den Atomen der Aminogruppe aufgespannt wird. Larsen et al. ²⁷⁾ bestimmen ϕ' zu $137,8^\circ$ und $\mu(NH_2)$ wird aus den Messungen an Ammoniak abgeleitet ²⁸⁾ ($\mu(NH_2) = 1,556$ D).

Mit dem Wert für das Gesamtmoment $\mu_A = 1,427$ D errechnet sich dann $\mu_{||} = 0,972$ D und $\mu_{\perp} = 1,045$ D. Dies steht in guter Übereinstimmung mit dem Ergebnis aus den vorliegenden Messungen, wenn allein das langwellige Absorptionsgebiet der Parallelkomponente $\mu_{||}$ zugeordnet wird und die beiden anderen Gebiete gemeinsam die Orientierung von $\mu_{\perp}$ beschreiben. Die Daten sind in den ersten beiden Spalten der Tabelle 4 angegeben.

a) Anilinderivate

Die Abbildungen 9 und 10 zeigen exemplarisch die Meßkurven von Anilin, Mesidin und p-Toluidin, bei denen die Aminogruppe an einen aromatischen Ring gebunden ist. Dazu gehört auch das ebenfalls untersuchte Trichloranilin.

Alle diese Verbindungen enthalten einen Ring mit dem Bindungssystem des Benzols (π -Elektronensystem). Bei Benzol selbst ist jede der C-C-Bindungen innerhalb des Ringes gleichwertig und darf weder als reine σ -Bindung noch als reine Doppelbindung angesehen werden. Damit verbunden ist eine Erhöhung der Bindungsenergie, deren Unterschied im Vergleich zu der nach der Additivi-

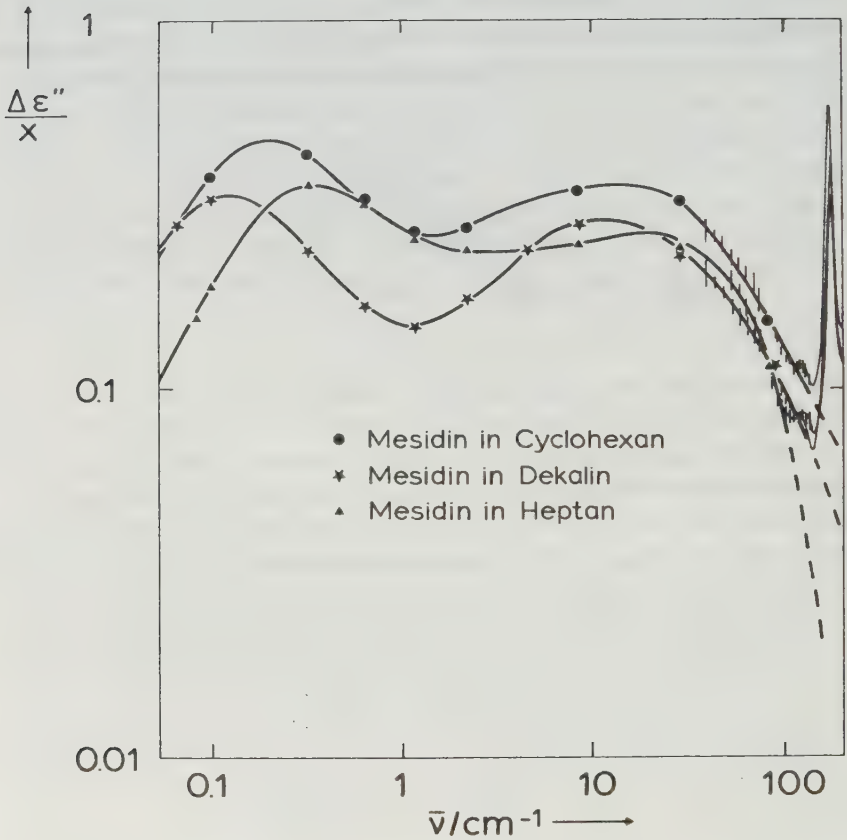


Abb. 9: Absorptionskurven von Mesidin in den benutzten Lösungsmitteln

tätsregel zu erwartenden als Resonanzenergie bezeichnet wird. Von den vier Valenzelektronen des Kohlenstoffatoms steht je ein Valenzelektron für die Bildung des π -Elektronensystems zur Verfügung, während die verbleibenden drei sp^2 -hybridisiert sind und σ -Bindungen ausbilden, die wegen ihrer trigonalen Struktur zum ebenen Benzolring führen.

Wird ein Wasserstoffatom des Benzols durch eine Molekülgruppe mit einem freien Elektronenpaar in der Valenzschale des bindenden Atoms substituiert, so kann bei geeigneter Orientierung eine Überlappung seiner Eigenfunktion mit denen der π -Elektronen des Ringes entstehen und damit eine mesomere Wechselwirkung mit weiterem Energiegewinn verursacht werden. Speziell die Aminogruppe ist zur Ausbildung solcher Elektronenkonfigurationen und damit zu mesomerer Wechselwirkung in der Lage.

Die Elektronenkonfiguration des freien Stickstoffatoms im Grundzustand ist gegeben durch $(1s^2)(2s^2)(2p_x)(2p_y)(2p_z)$. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen ist kugelsymmetrisch bezüglich des Atomkerns, so daß kein atomares Dipolmoment beobachtet wird.

Wird das Stickstoffatom innerhalb eines Moleküls gebunden, führt dies unter Verminderung der Gesamtenergie zu einer Hybridisierung der Orbitale. Dies wird einerseits verursacht durch die gegenseitige Abstoßung der Bindungspartner untereinander, andererseits werden die Bindungen dadurch stabiler, daß die Elektronen zwischen den gebundenen Atomen stärker konzentriert werden. Der endgültige Bindungszustand wird mathematisch als Linearkombination unterschiedlich gewichteter Eigenfunktionen beschrieben. Wie stark die Orbitale im einzelnen hybridisiert sind und welche Hybridorbitale überhaupt gebildet werden, wird wesentlich von den Elektronenkonfigurationen der Bindungspartner des Stickstoffatoms bestimmt. Insbesondere hat die $[sp_x p_y] p_z^2$ -Konfiguration bei aromatischen Aminen eine geringe Aktivierungsenergie, da in ihr die Elektronen des p_z^2 -Orbitals mit den π -Elektronen des aromatischen Ringes in mesomere Wechselwirkung treten können. Dadurch kann beispielsweise eine relativ schnell ablaufende Inversion der Aminogruppe begünstigt werden.

Betrachtet man sich die Meßkurven (Abb. 9, 10), kann man deutlich zwei voneinander getrennte Maxima unterscheiden, wobei das kurzwellige im wesentlichen durch diese Inversion verursacht wird. Bei Anilin und Mesidin ist das langwellige Maximum höher als das kurzwellige, bei p-Toluidin gerade umgekehrt. Vergleicht man die Meßkurven von Mesidin und Anilin in Dekalin, erkennt man bei ersterem ein insgesamt deutlich breiteres Absorptionsgebiet, was die

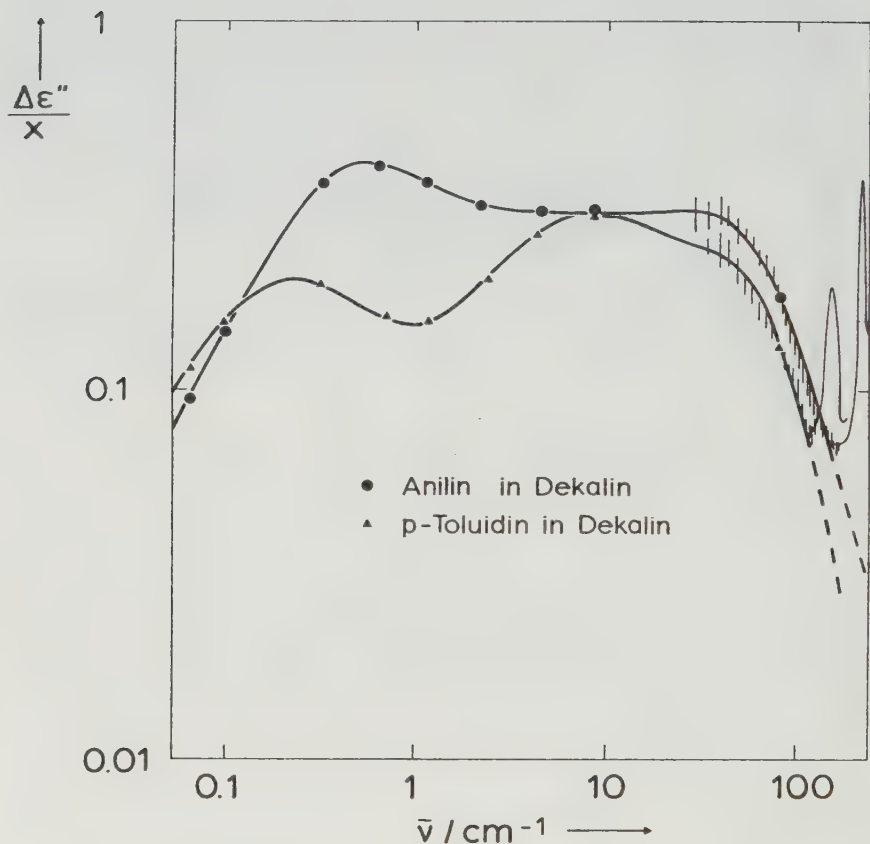


Abb. 10: Absorptionskurven von Anilin und p-Toluidin in Dekalin

bessere Auflösung der beiden Maxima zur Folge hat. Ferner ist allen drei Molekülen eine starke Resonanzlinie oberhalb von 100 cm^{-1} gemeinsam. Tabelle I in Anhang B enthält die aus der Analyse gewonnenen Daten, mit denen der eingezeichnete Kurvenverlauf errechnet worden ist. Überträgt man die Zuordnung der Absorptionsgebiete zu den Momentkomponenten bei Anilin auch auf dessen Derivate, so erhält man die in Tabelle 5 angegebenen Werte.

Tabelle 5: Momentkomponenten der Anilinderivate
(alle Angaben in Debye)

		$\mu_{\parallel}$	$\mu_{\perp}$	$\langle \mu_{\parallel} \rangle$	$\langle \mu_{\perp} \rangle$
Mesidin	H	0,95 ₀	0,91 ₇		
	C	0,93 ₃	0,89 ₃	0,93 ₅	0,90 ₆
	D	0,92 ₃	0,90 ₇		
p-Toluidin	H	0,73 ₂	0,95 ₈		
	C	0,72 ₉	0,95 ₇	0,73 ₂	0,95 ₅
	D	0,73 ₆	0,95 ₁		
Trichloranilin	D	1,33 ₆	0,57 ₂	1,33 ₆	0,57 ₂

Mesidin

Die beiden Momentkomponenten $\mu_{\perp}$ und $\mu_{\parallel}$ sind wie in Anilin etwa gleich groß. Das Gesamtmoment hingegen ist bei Mesidin etwas kleiner. Dies hängt möglicherweise damit zusammen, daß die beiden Methylgruppen in ortho-Stellung das Partialmoment der para-Methylgruppe nicht vollständig kompensieren. Auf diese Weise kann eine Komponente in Richtung der p-Methylgruppe entstehen, die in der Lage wäre, $\mu_{\parallel}$ gegenüber dem Wert von Anilin zu vermindern. Nach den vorliegenden Ergebnissen beträgt ihr Wert etwa 0,07 D. Baut man das Molekül mit dem Stuart-Briegleb'schen Kalottenmodell auf, kann eine leichte Behinderung der H-Atome der Amino- und der beiden benachbarten Methylgruppen festgestellt werden.

Im Gegensatz zu dem von Eloranta ¹¹⁾ aus seiner Messung in Dekalin abgeleiteten Gewicht G_1 des langwelligen Terms von 0,44 ist der Wert nach der vorliegenden Analyse um ca. 0,08 höher, was auch besser mit den Meßergebnissen in Heptan und Cyclohexan in Einklang steht.

p-Toluidin

Das Partialmoment der para-substituierten Methylgruppe des p-Toluidin kompensiert teilweise die Parallelkomponente der Aminogruppe. Dies hat zur Folge, daß der Beitrag, der mit der Orientierung des Moleküls als Ganzem zusammenhängt, vermindert wird. In Abb. 10 deutet das niedrige langwellige Maximum bereits darauf hin. Die bewegliche Komponente $\mu_{\perp}$ ist demgegenüber nur unwesentlich - im Mittel um 0,04 D - von der des Anilin verschieden. Ähnlich wie bei Anilin ist auch hier der von Eloranta ¹¹⁾ angegebene Gewichtungsfaktor G_1 um etwa 0,06 kleiner, was mit der breiteren Relaxationszeitverteilung zusammenhängen könnte, denn die Werte für die mittleren Relaxationszeiten stimmen überein.

Trichloranilin

Wegen seiner geringen Löslichkeit konnte dieses Molekül lediglich in Dekalin gemessen werden. Bemerkenswert sind der sehr hohe Wert der Momentkomponente $\mu_{\parallel}$ und die im Vergleich dazu nur etwa halb so große Komponente $\mu_{\perp}$, die auch deutlich kleiner als bei den anderen drei untersuchten Aromaten ist. Letzteres deutet auf eine mögliche Festlegung der Aminogruppe hin. Die Ursache dafür könnte darin gesehen werden, daß sich bei einem bestimmten Bruchteil der Moleküle zwischen einem ortho-substituierten Chloratom und einem Wasserstoffatom der Aminogruppe eine Wasserstoffbrücke bildet, die eine freie Rotation bzw. Inversion der Gruppe behindert.

b) Aliphatisch gebundene Aminogruppe

Die Absorptionskurven der Moleküle mit aliphatisch gebundener Aminogruppe (Abb. 11) sind in ihrem Verlauf deutlich von denen mit aromatischer Bindung (Abb. 9 und 10) verschieden. Sie werden charakterisiert durch lediglich ein relativ breites Maximum, das für die drei untersuchten Moleküle Cyclohexylamin, Aminomethylcyclohexan und Benzylamin in etwa dem gleichen Frequenzbereich liegt. Auf seiner hochfrequenten Seite schließt sich deutlich ein weiteres, aber schwächeres Absorptionsgebiet an. Im

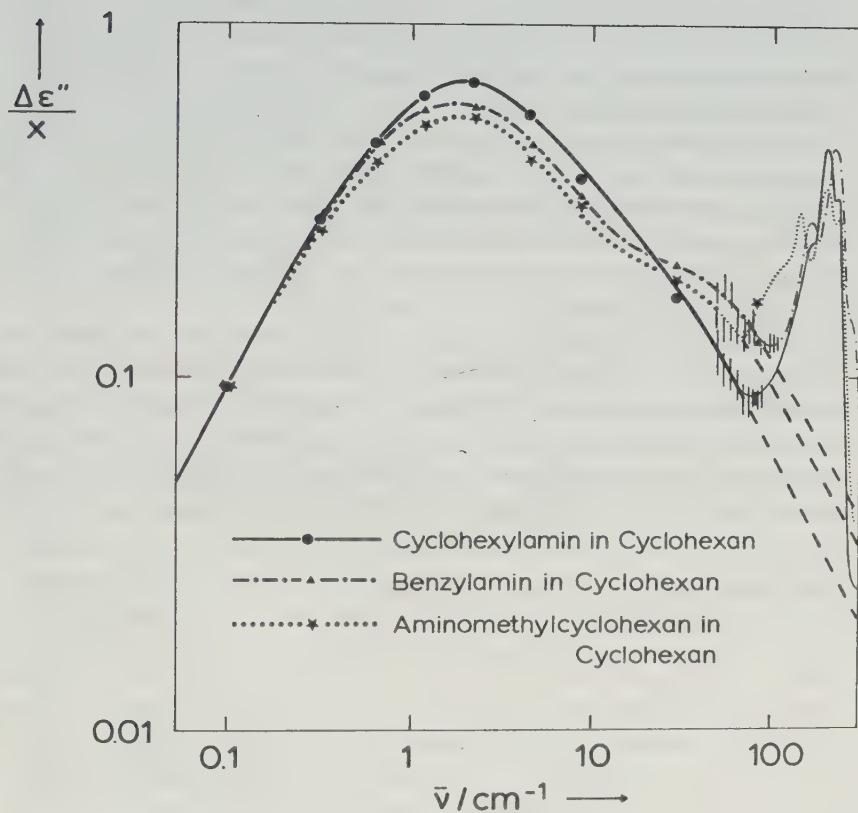


Abb. 11: Absorptionskurven der Moleküle mit aliphatisch gebundener Aminogruppe

fernen Infrarot lassen sich in dem gemessenen Spektralbereich drei mehr oder weniger voneinander getrennte, starke Resonanzlinien unterscheiden, deren Frequenzlage in allen verwendeten Lösungsmitteln unverändert bleibt.

Die analytische Darstellung der Kurven im Mikrowellenbereich muß auch hier von drei Absorptionsgebieten ausgehen, denn die langwellige Flanke verläuft zu steil, als daß ihr Verlauf und die Krümmung im Maximum gleichzeitig durch eine einzige, wenn

auch breite Fröhlich-Kurve erfaßt werden könnte. Wegen der langwelligen Ausläufer der Resonanzlinien oberhalb 100 cm^{-1} ist, im Gegensatz zu den Molekülen mit aromatisch gebundener Aminogruppe, die abfallende Flanke des dritten Teilgebietes bei den aliphatischen Aminen nicht mehr zu erkennen. Wie Abb.11 zeigt, fallen jedoch die kurzwelligen Flanken der Resonanzlinien oberhalb von 240 cm^{-1} sehr steil auf einen Minimalwert ab, der als Stützwert für eine erste Analyse des Mikrowellengebietes hinzugezogen worden ist. Es zeigt sich aber, daß mit diesem Meßwert, die hochfrequente Flanke des dritten Gebietes so flach verläuft, daß dieses mit Hilfe eines Debye-Termes, d.h. mit $\tau_j=0$, sehr gut beschrieben werden kann. Daher ist die Analyse zunächst mit drei Debye-Termen durchgeführt worden. Bei der genaueren Untersuchung des FIR-Gebietes (Kapitel IV) zeigt sich, daß das dritte Teilgebiet durch eine Lorentzkurve beschrieben werden kann, was zu geringfügigen Korrekturen der Parameter führt. Diese sind in Tabelle II (Anhang B) zusammengestellt.

Ebenso wie beim aromatischen Bindungszustand werden auch hier der Momentkomponente $\mu_{\parallel}$ das langwellige und $\mu_{\perp}$ die beiden kurzwelligen Absorptionsgebiete zugeordnet, vgl. Tabelle 6.

Tabelle 6: Momentkomponenten der Moleküle mit aliphatisch gebundener Aminogruppe

		$\mu_{\parallel}/D$	$\mu_{\perp}/D$	$\langle \mu_{\parallel}/D \rangle$	$\langle \mu_{\perp}/D \rangle$
Cyclohexylamin	H	0,63 ₀	1,07 ₇		
	C	0,60 ₆	1,07 ₈	0,62 ₀	1,07 ₀
	D	0,62 ₃	1,05 ₄		
Aminomethyl- cyclohexan	H	0,48 ₁	1,10 ₃		
	C	0,46 ₄	1,06 ₇	0,47 ₅	1,09 ₄
	D	0,48 ₆	1,11 ₃		
Benzylamin	H	0,82 ₇	0,93 ₂		
	C	0,81 ₃	0,90 ₇	0,82 ₅	0,91 ₀
	D	0,83 ₆	0,89 ₂		

Cyclohexylamin

Vergleicht man die Daten von Cyclohexylamin mit denen von Anilin, zeigt sich, daß das kleinere Gesamtmoment des Aliphaten mit dessen deutlich kleinerer Parallelkomponente zusammenhängt. Die bewegliche Komponente ist gegenüber derjenigen von Anilin geringfügig um ca. 0,07 D höher. Da der abgesättigte Ring kein π -Elektronensystem besitzt, ist auch keine mesomere Wechselwirkung mit der Aminogruppe möglich. Der Wegfall des mesomeren Partialmomentes dürfte sich in diesen veränderten Momentkomponenten widerspiegeln.

Aminomethylcyclohexan

Dieses Molekül ist in dieser Arbeit erstmals in verdünnter Lösung dielektrisch untersucht worden. Gegenüber Cyclohexylamin ist eine Verringerung der Parallelkomponente um ca. 0,14 D festzustellen, während die beweglichen Komponenten ungefähr übereinstimmen.

Benzylamin

Im Benzylamin ist der aliphatische Ring des Aminomethylcyclohexan durch einen aromatischen Ring ersetzt. Seine Momentkomponenten unterscheiden sich deutlich von denen der beiden anderen Moleküle. Die bewegliche Komponente ist kleiner, während $\mu_{\parallel}$ größer ist als bei den gesättigten Verbindungen.

Die Erhöhung der molekülfesten Komponente läßt sich erklären, wenn man ihre Partialmomente untersucht. Setzt man $\mu_{\parallel}$ aus dem Dipolmoment von Toluol ²⁹⁾ ($\mu = 0,37$ D) und der mittleren Parallelkomponente von Cyclohexylamin zusammen und nimmt an, daß diese beiden Partialmomente unter dem Tetraederwinkel von $109,68^\circ$ gegeneinander geneigt sind, so errechnet sich daraus $\mu_{\parallel} = 0,82$ D. Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem in Tabelle 6 angegebenen Wert. Etwas Überraschend ist die Verringerung von $\mu_{\perp}$ um rund 0,17 D gegenüber den beiden anderen Aliphaten. Nun enthält der Ring allerdings das aromatische π -Elektronensystem, sodaß man möglicherweise an Hyperkonjugationseffekte denken könnte, auf die vielleicht diese Verminderung zurückzuführen ist.

c) Die Dimethylamino-Gruppe

Ähnlich wie in Abb. 10 lassen sich aus Abb.12, in der die Absorptionskurven von NN-Dimethylanilin und NN-Dimethyl-p-toluidin einander gegenübergestellt sind, unmittelbar erste Aussagen über das Orientierungsverhalten bereits aus dem Kurvenverlauf ablesen

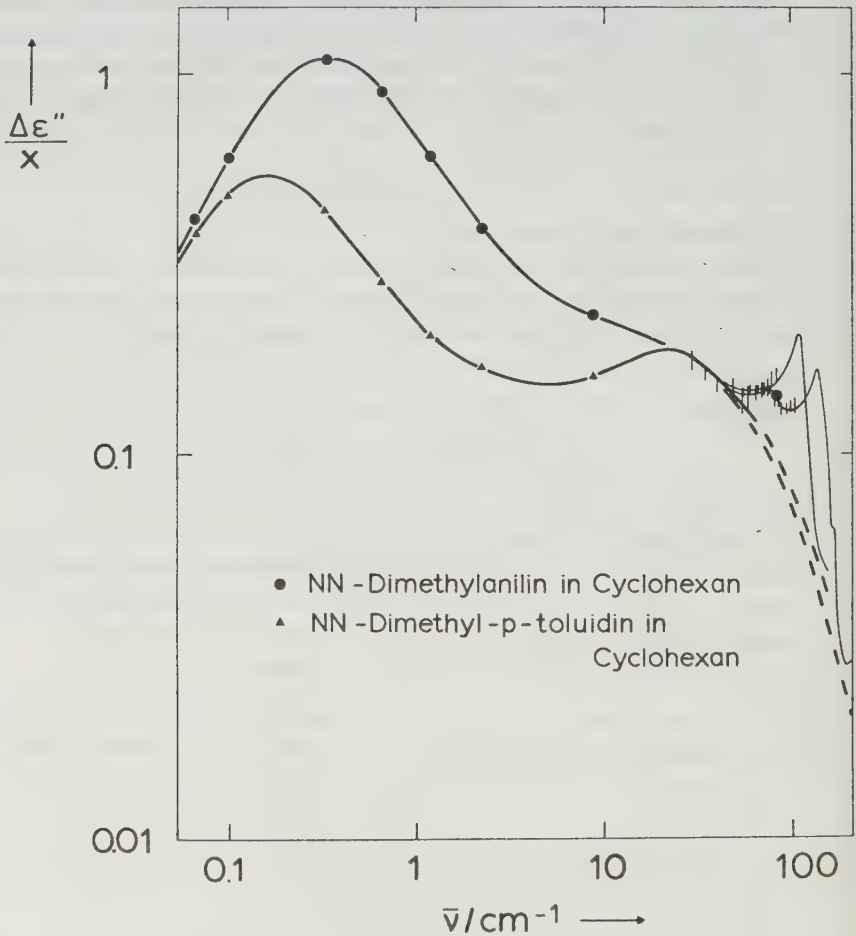


Abb. 12: Absorptionskurven der Dimethylamino-Derivate

Bei Dimethyl-p-toluidin hat wie bei p-Toluidin (Abb. 10) die Meßkurve zwei Maxima. Bei Dimethylanilin ist das zweite Maximum durch den sehr hohen Gewichtsanteil des langwelligen Absorptionsgebietes zwar unterdrückt, dennoch ist die Existenz eines weiteren hochfrequenten Gebietes an der Einsattelung in der abfallenden Flanke der Meßkurve deutlich zu erkennen. Das Gewicht G_1 ist aber auch bei Dimethyl-p-toluidin so hoch, daß im Gegensatz zu p-Toluidin das langwellige Maximum deutlich höher ist als das kurzwellige, aber immer noch tiefer als bei Dimethylanilin. Die absolute Höhe des kurzwelligen Gebietes ist für beide Dimethyl-amino-Derivate ungefähr gleich groß. Auch in Abb. 12 erkennt man eine ausgeprägte, wenn auch stärker verbreiterte Resonanzlinie oberhalb von 100 cm^{-1} bei beiden Molekülen (vgl. Abb. 10).

Wie bei den Molekülen mit aliphatisch gebundener Aminogruppe ist die abfallende hochfrequente Flanke hier nicht durch Meßpunkte zu belegen, da die langwelligen Ausläufer der Resonanzlinien zu weit in das Mikrowellengebiet hineinreichen und diese vollständig überdecken. Auch hier fallen jedoch die Resonanzlinien bei dieser doppelt logarithmischen Darstellung auf ihrer kurzwelligen Seite sehr schnell auf ein Minimum ab, das als zusätzlicher Stützwert für die Analyse des Mikrowellenbereiches herangezogen worden ist. Im Gegensatz zu den aliphatischen Aminen ist hier allerdings der Abfall des dritten Mikrowellengebietes, wenn er so festgelegt wird, steiler als der einer Debye-Kurve, so daß auch hier ein Lorentz-Term angepaßt werden muß. Diese Teilkurve ist vom langwelligen Gebiet aber so weit getrennt, daß zur Beschreibung der Meßkurve ein weiteres Absorptionsgebiet zwischen diesen beiden eingefügt werden muß, wodurch abermals drei Gebiete zu diskutieren sind.

Wie bereits gezeigt wurde, bleiben die Momentkomponenten unverändert, gleichgültig ob die Analyse für das langwellige Gebiet mit einem Debye-Term durchgeführt wird oder ob man für dieses Gebiet einen Term nach Quentrec-Bezot ansetzt. Daher kann für das langwellige Gebiet wie bisher ein Debye-Term angesetzt werden.

Zu diesen Molekülen gehört ferner das p-Derivat N,N,N',N'-Tetramethyl-p-phenylendiamin, das wegen seiner Unlöslichkeit in den beiden anderen aliphatischen Lösungsmitteln lediglich in Dekalin gemessen werden konnte. Wegen der Kompensation der Parallelkom-

ponenten entfällt bei diesem Molekül der langwellige Term, der die Orientierung des Gesamtmoleküls beschreibt, sodaß zur Analyse lediglich zwei Absorptionsgebiete angesetzt werden müssen. Alle Parameter sind in Tabelle III (Anhang B) aufgeführt.

In Tabelle 7 sind die errechneten Werte für die Momentkomponenten $\mu_{||}$ und $\mu_{\perp}$ zusammengestellt, wobei $\mu_{||}$ dem langwelligen Gebiet zugeordnet wird und $\mu_{\perp}$ den beiden kurzwelligen.

Tabelle 7: Momentkomponenten der Dimethylamino-Derivate

		$\mu_{ }/D$	$\mu_{\perp}/D$	$\langle \mu_{ }/D \rangle$	$\langle \mu_{\perp}/D \rangle$
Dimethylanilin	H	1,42 ₅	0,59 ₀		
	C	1,40 ₉	0,59 ₄	1,41 ₀	0,60 ₅
	D	1,39 ₅	0,63 ₁		
Dimethyl-p-toluidin	H	1,04 ₆	0,67 ₃		
	C	0,99 ₉	0,62 ₉	1,01 ₆	0,65 ₇
	D	1,00 ₄	0,66 ₈		
Tetramethyl-p-phenylendiamin	D	-	0,97 ₆	-	0,97 ₆

Dimethylanilin

Im Gegensatz zu den Momentkomponenten von Anilin, die beide etwa gleich groß sind, unterscheiden sich hier $\mu_{||}$ und $\mu_{\perp}$ um ca. 0,8 D. Dies entspricht dem Neigungswinkel des Gesamtdipolmomentes gegen die Ringebene von 23,2° (44,9° bei Anilin). Zusammen mit der im Vergleich zu Anilin kleineren Komponente $\mu_{\perp}$ wird dadurch eine flachere Struktur der Bindungspyramide um das Stickstoffatom angedeutet.

Dimethyl-p-toluidin

Die bewegliche Komponente $\mu_{\perp}$ ist nur geringfügig größer als bei Dimethylanilin, was jedoch, auch angesichts der Streuung dieser Werte in den drei Lösungsmitteln, wohl innerhalb der Fehlergrenzen liegt. Die Parallelkomponente hingegen ist deutlich um rund 0,39 D geringer als die von Dimethylanilin (vgl. Anilin - p-Tolu-

idin). Dies ist etwa gleich dem Dipolmoment von Toluol (0.37 D), um das $\mu_{||}$ von der para-substituierten Methylgruppe herabgesetzt wird.

Tetramethyl-p-phenylen-diamin

Bei diesem p-Derivat kann wegen der gegenseitigen Kompensation der Parallelkomponenten lediglich ein Wert für $\mu_{\perp}$ angegeben werden. Dieser setzt sich vektoriell zusammen aus den beiden beweglichen Komponenten der zwei $N(CH_3)_2$ -Gruppen. Unter der Annahme, daß sich beide Komponenten nicht beeinflussen, errechnet sich für jede einzelne dann nach der Zahn'schen Formel ³¹⁾

$$\tilde{\mu}_{\perp} = \frac{\mu_{\perp}}{\sqrt{2}} = 0,69 \text{ D.} \quad (31)$$

Dieser Wert liegt etwas höher als die Vergleichswerte in Dekalin (0,63 D bzw. 0,67 D). Möglicherweise deutet sich hierin eine mesomere Wechselwirkung der beiden p-ständigen Aminogruppen an.

5) Gruppenmomente und Mesomerie

Bisher wurden von den untersuchten Aminen die Absorptionskurven der monozyklischen Verbindungen besprochen und aus ihrer Analyse Werte für die molekülfeste und die bewegliche Momentkomponente $\mu_{||}$ bzw. $\mu_{\perp}$ abgeleitet. Im folgenden soll untersucht werden, inwieweit diese Komponenten mit anderen Meßergebnissen und bekannten Literaturdaten zur Molekülstruktur in Einklang stehen.

Wir wollen zunächst die aliphatisch gebundene Aminogruppe betrachten und benutzen dazu die Daten von Cyclohexylamin aus Tabelle 6. Wie Abb. 8 verdeutlicht, läßt sich bei Kenntnis der Resultierenden $\mu(\text{NH}_2)$ der beiden in N-H-Bindungsrichtung liegenden Momente $\mu(\text{NH})$ mit $\mu_{\perp}$ der Winkel δ berechnen. Diese Momente $\mu(\text{NH})$ sind jedoch nicht mit den reinen N-H-Bindungsmomenten gleichzusetzen, da das Moment zwischen Stickstoffkern und dem einsamen Elektronenpaar einen zusätzlichen Beitrag liefert. Um die Größe von $\mu(\text{NH}_2)$ abzuschätzen, kann man als Vergleichsmolekül Methylamin³¹⁾ heranziehen. Übernimmt man die aus Messungen an Ammoniak²⁸⁾ bestimmten Werte von $\mu(\text{NH})$ (vgl. Kapitel C III 4), so errechnet sich $\mu(\text{NH}_2)$ zu 1,62 D in Methylamin. Wegen seines größeren Gesamtmomentes 1,29 D gegenüber Cyclohexylamin mit 1,24 D wird man bei letzterem für $\mu(\text{NH}_2)$ nur einen Wert von 1,55 D erwarten. Daraus und mit unserem Wert $\mu_{\perp} = 1,07$ D errechnet sich $\delta = 44^\circ$ und die Momentkomponente in NC-Richtung $\mu(\text{NC}) = 1,74$ D (vgl. dazu Gl. (34) und (35)). Will man den verschiedenen Literaturangaben^{28) 29)} des HNH-Valenzwinkels Rechnung tragen, wählt man am besten $\mu(\text{NH}_2) = 1,58 \pm 0,04$ D und erhält so aus den vorliegenden Mikrowellenmessungen für die aliphatisch gebundene Aminogruppe

$$\delta = 44 \pm 1,5^\circ \quad \mu(\text{NC}) = 1,75 \pm 0,05 \text{ D.} \quad (\text{A})$$

Ähnliche Betrachtungen kann man bei Anilin anstellen, in dem die Aminogruppe aromatisch gebunden ist. Aus der Gasspektroskopie²⁷⁾ ist hier δ mit $42,2^\circ$ sehr genau bekannt. Mit unseren Meßergebnissen für $\mu_{\perp}$ läßt sich damit $\mu(\text{NH}_2) = 1,57$ D und $\mu(\text{N}\phi) = 0,16$ D^{*)} errechnen.

*) $\mu(\text{N}\phi) = \mu(\text{N-Phenylring})$

Bezeichnet man als Mesomermoment $\mu^* = \mu(\text{NC}) - \mu(\text{N}\phi)$, so erhält man $\mu^* = 1,59$ D. Als Gesamtdipolmoment von Anilin errechnet sich daraus 1,46 D. μ^* zeigt dabei vom Phenylring zum N-Atom.

Umgekehrt kann man von dem aus der Mikrowellenabsorption bestimmten permanenten Dipolmoment $\mu_A = 1,42$ D ausgehen und den Winkel θ anpassen. Mit $\mu(\text{NH}_2) = 1,58$ D erhält man $\theta = 39,6^\circ$ und daraus $\mu(\text{N}\phi) = 0,21$ D. Das Mesomermoment wird dann $\mu^* = 1,54$ D. Legt man dieselben Fehlergrenzen wie bei der aliphatischen Aminogruppe zugrunde und mittelt beide Resultate, ergibt sich für die aromatisch gebundene Aminogruppe

$$\begin{aligned} \theta &= 40,5 \pm 1,9^\circ \quad \mu(\text{N}\phi) = 0,19 \pm 0,05 \text{ D} \\ \mu^* &= 1,56 \pm 0,05 \text{ D} \end{aligned} \quad (\text{B})$$

Betrachten wir als nächste die Dimethylamino-Gruppe. Hinweise, welchen Wert man für θ einzusetzen hat, kann ein Vergleich mit dem aliphatischen Trimethylamin liefern, das ähnlich wie NH_3 die Form einer symmetrischen Pyramide hat.

Zwischen molekularem Moment μ und $\text{CNC}^\perp$ -Valenzwinkel φ besteht die Beziehung

$$\mu = 3\mu(\text{NC}) \sqrt{1 - \frac{4}{3} \sin^2 \frac{\varphi}{2}}. \quad (32)$$

φ seinerseits hängt nach

$$\frac{\cos \varphi}{\cos \varphi/2} = -\cos \theta \quad (33)$$

mit θ zusammen. Mit vorgegebenem θ kann man $\mu(\text{NC})$ für Trimethylamin ($\mu = 0,63$ D³¹⁾) berechnen. Wird $\theta = 20,5^\circ$ gewählt, so erhält man auf diese Weise $\mu(\text{NC}) = 1,75$ D, den bei der Diskussion von Cyclohexylamin gefundenen Wert.

Für die Betrachtung von Dimethylanilin wollen wir daher $\theta = 20,5^\circ$ zugrunde legen. Die Resultierende der beiden N-C-Momente ergibt sich dann nach

$$\mu(\text{NC}_2) = \frac{\mu_{\perp}}{\sin \vartheta} \quad (34)$$

zu 1,73 D, woraus mittels

$$\mu_{\parallel} = \mu(\text{NC}_2) \cos \vartheta - \mu(\text{N}\phi) \quad (35)$$

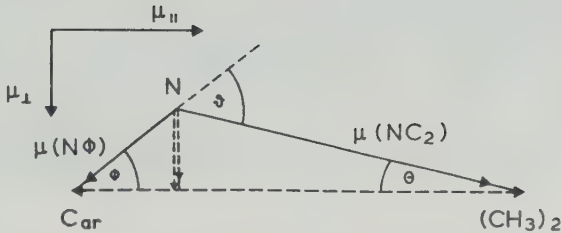
$\mu(\text{N}\phi) = 0,21$ D berechnet werden kann. Dies liegt in der gleichen Größenordnung wie bei Anilin. Das Mesomermoment ist danach $\mu^* = 1,54$ D. Bei Berücksichtigung der Fehlerbreiten findet man schließlich folgende Daten für die aromatisch gebundene Dimethyl-Aminogruppe:

$$\begin{aligned} \vartheta &= 20,0 \pm 0,5^\circ & \mu(\text{NC}_2) &= 1,79 \pm 0,08 \text{ D} \\ \varphi &= 118,64 \pm 0,07^\circ & \mu(\text{NC}) &= 1,75 \pm 0,09 \text{ D} \quad (\text{C}) \\ & & \mu^* &= 1,47 \pm 0,05 \text{ D.} \end{aligned}$$

Bei den bisherigen Überlegungen wurde angenommen, daß die N-C-Bindung zum Benzolring bei der Orientierung der Momentkomponenten $\mu_{\perp}$ raumfest bleibt. Nun liegen aber die Schwerpunkte weder der Amino- noch der Dimethylamino-Gruppe in dieser Bindungsrichtung, so daß bei einer Rotation oder Inversion der Gruppe der Schwerpunkt verschoben wird. Andererseits sind in der Flüssigkeit die Moleküle nicht frei, so daß die zur Stabilisierung der N-C-Bindungsrichtung erforderlichen Kräfte von den Nachbarmolekülen ausgeübt werden können. Bei der $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe wäre aber aufgrund ihrer höheren Masse auch zu diskutieren, ob sie nicht längs der Höhe der NC_3 -Pyramide invertiert. Diese Vorstellung liegt der noch folgenden Betrachtung von Triphenylamin zugrunde. Die Aufteilung der Momentkomponenten und die Winkelbeziehungen für diesen anderen Grenzfall sind aus Abbildung 13 zu ersehen.

Bei einer symmetrischen Pyramide gilt

$$\cos \phi = \frac{2}{\sqrt{3}} \sin \frac{\varphi}{2}, \quad (36)$$



$$\begin{aligned}\mu_I &= + \mu(N\phi) \sin \phi + \mu(NC_2) \sin \theta ; \\ \mu_{II} &= - \mu(N\phi) \cos \phi + \mu(NC_2) \cos \theta ;\end{aligned}$$

Abb. 13: Inversion längs der Pyramidenachse

wenn φ wieder der CNC-Valenzwinkel ist der mit δ nach Gl. (33) zusammenhängt. Somit lassen sich auch hier die gesuchten Momentkomponenten allein durch Vorgabe von δ mit Hilfe der gemessenen Komponenten μ_I und μ_{II} errechnen:

$$\mu(NC_2) = \frac{\mu_{II} \sin \phi + \mu_I \cos \phi}{\sin \delta} \quad (37)$$

$$\mu(N\phi) = \frac{-\mu_{II} \sin \theta + \mu_I \cos \theta}{\sin \delta} \quad (38)$$

wobei $(\theta = \delta - \phi)$.

Man erhält so $\mu(NC_2) = 1,73$ D, wenn $\delta = 29^\circ$ angenommen wird. Zur Überprüfung wollen wir aus diesen Daten das Moment von Trimethylamin mit Hilfe von Gl. (32) zurückberechnen. Mit

$$\mu(NC_2) = 2\mu(NC) \cos \varphi/2 \quad \text{und} \quad \varphi = 117,14^\circ \quad (39)$$

erhält man $\mu(NC) = 1,66$ D und daraus für Trimethylamin das Moment 0,85 D, was erheblich vom Literaturwert (0,63 D)³¹⁾ abweicht. Dies spricht dafür, daß bei der Inversion der Dimethylamino-Gruppe der Benzolring mit dem Stickstoffatom im wesentlichen ortsfest bleibt.

6) Moleküle mit mehreren Ringen

Bisher wurden diejenigen Amine betrachtet, in denen der Stickstoff lediglich an einen Ring gebunden ist.

Dabei zeigte sich bei der aromatisch gebundenen Aminogruppe mit Ausnahme von Trichloranilin ein ausgeprägtes drittes Absorptionsgebiet, das mit einer Inversion der Gruppe in Zusammenhang gebracht werden kann.

Bei der aliphatisch gebundenen Aminogruppe wird dies nicht beobachtet. Ob eine Inversion auch bei Molekülen mit mehreren Phenylringen auftritt, wie groß die zugehörigen Momentkomponenten sind und welche Unterschiede zu Molekülen mit Cyclohexylringen auftreten, wird im folgenden Abschnitt untersucht.

a) Mehrere Phenylringe

Die Meßkurve von Triphenylamin, das wegen seiner schlechten Löslichkeit nur in Dekalin gemessen werden konnte, ist in Abbildung 1 dargestellt.

Das kleine molekulare Dipolmoment macht die Absorptionsmessungen recht schwierig (vgl. Skala der $\frac{\Delta \epsilon''}{x}$ - Achse), so daß auch bei mehrmaligem Messen relativ große Unsicherheiten bestehen bleiben. Darüberhinaus fehlen leider die Messungen bei 2 und 0,3 mm Wellenlänge, da wegen der Erneuerung der Apparaturen diese noch nicht wieder betriebsbereit waren. Der Meßwert bei letzterer wäre besonders wichtig, da er, wie die Abbildung zeigt, die Höhe des zweiten Kurvenmaximums sicherer festlegen würde. Insofern sind die Folgerungen, die aus den Meßdaten unterhalb von 100 cm^{-1} gezogen werden, mit entsprechender Zurückhaltung zu interpretieren und bedürften einer Absicherung durch weitere Meßergebnisse.

Dennoch lassen sich ohne Zweifel zwei Absorptionsgebiete erkennen, von denen das kurzwellige den höheren Anteil an der Gesamtabsorption hat. Seine sehr steil abfallende hochfrequente Flanke ist im Vergleich zu den Mikrowellenwerten recht gut durch die Spektrometermessungen erfaßt. Danach gehört zum zweiten Absorptionsgebiet ein Quentrec-Bezot-Term, während für das erste ein Ansatz nach Debye ausreicht.

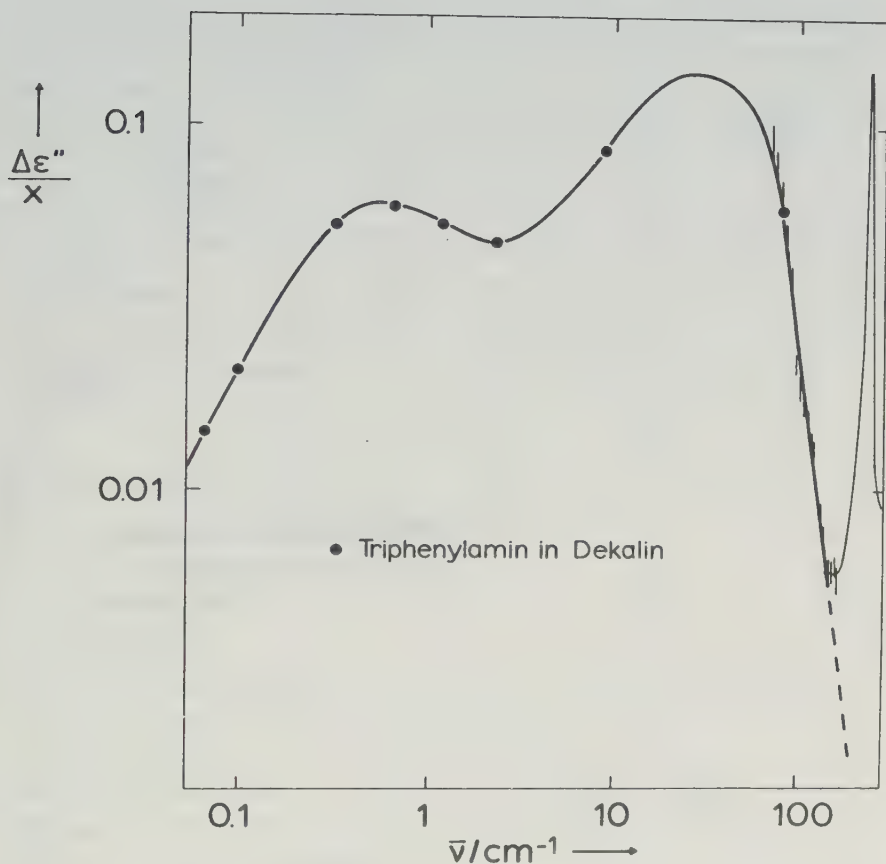


Abb. 14: Absorptionskurve von Triphenylamin

Den Kurvenverlauf der beiden anderen aromatischen Moleküle N-Methyldiphenylamin und Diphenylamin zeigt Abbildung 15. Man erkennt auch hier ein ausgeprägtes Absorptionsgebiet im hochfrequenten Teil der Kurve. Bei Diphenylamin ist es durch ein breites Minimum vom Hauptgebiet abgetrennt, während bei N-Methyldiphenylamin das Minimum fehlt, so daß die Absorptionskurve nahezu kastenförmig verläuft mit einem sehr steilen Abfall oberhalb 100 cm^{-1} . Dieser abfallenden Flanke, die für Diphenylamin wesent-

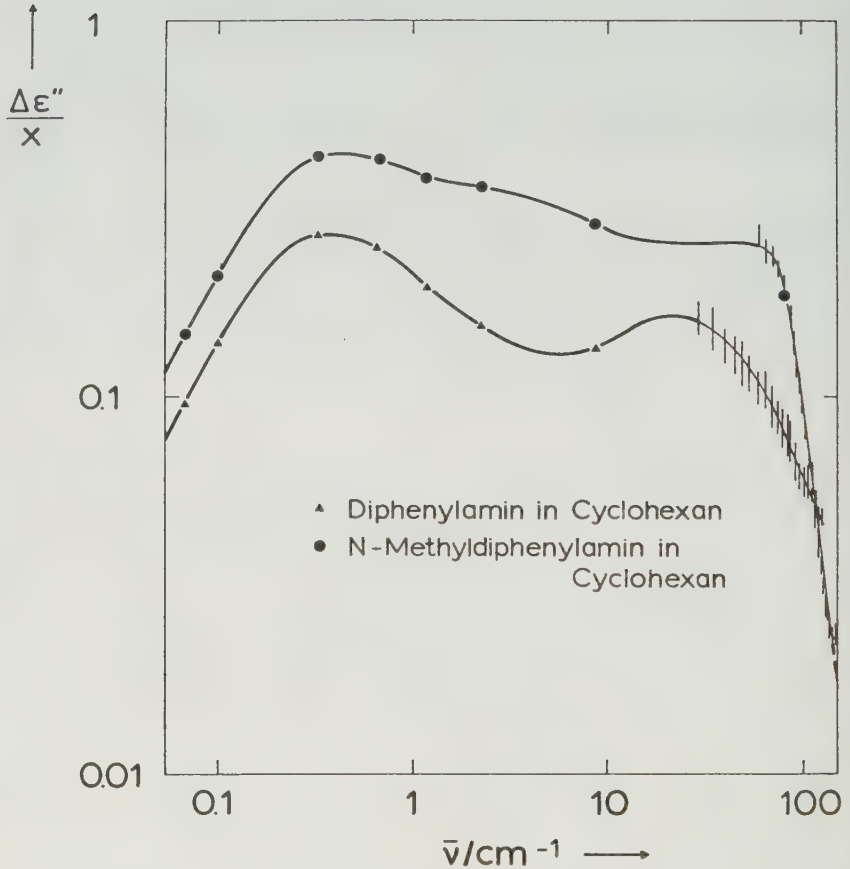


Abb. 15: Absorptionskurven von Diphenylamin und N-Methyldiphenylamin

lich flacher ist, sind in dem dargestellten Frequenzbereich keine Resonanzlinien überlagert. Doch steigt die Absorption von Diphenylamin oberhalb 200 cm^{-1} stark an, was auf Molekülschwingungen hinweist. Wie bei fast allen anderen Absorptionskurven benutzt auch hier die analytische Darstellung zwei Debye-Terme und einen Lorentz-Term.

In Tabelle 9 sind die Momentkomponenten zusammengestellt, die man mit den Gewichtungsfaktoren der drei Absorptionsgebiete errechnen kann, die analysierten Daten sind in Tabelle IV Anhang B zusammengefaßt.

Tabelle 9: Momentkomponenten der Moleküle mit mehreren Phenylringen

		μ_1	μ_2	μ_3	$\langle \mu_1 \rangle$	$\langle \mu_2 \rangle$	$\langle \mu_3 \rangle$
Triphenylamin	D	-	0,38 ₁	0,54 ₀	-	0,38 ₁	0,54 ₀
	H	0,83 ₂	0,63 ₃	0,53 ₉			
N-Methyldi- phenylamin	C	0,86 ₆	0,66 ₉	0,57 ₁	0,84 ₁	0,63 ₉	0,55 ₈
	D	0,82 ₆	0,61 ₄	0,56 ₅			
Diphenylamin	H	0,71 ₆	0,29 ₆	0,49 ₈			
	C	0,71 ₂	0,29 ₁	0,50 ₂	0,70 ₆	0,29 ₂	0,48 ₉
	D	0,68 ₈	0,28 ₉	0,46 ₆			

Triphenylamin

Die beiden aus der Meßkurve (Abb. 14) unmittelbar erkennbaren Absorptionsgebiete mit unterschiedlichen Relaxationszeiten schließen eine Orientierung des Gesamtdipolmomentes in einem einzigen Prozeß aus.

Die Relaxationszeit des langwelligen Terms ($\tau_2 = 10,1$ ps) ist im Vergleich zu der von N-Methyldiphenylamin ($\tau_1 = 26,4$ ps), oder von Benzophenon ($\tau_1 = 37,7$ ps) erheblich kürzer, als man aufgrund der Abmessungen des Moleküls erwarten sollte (vgl. auch Abb. 19). Die diesem Term zugeordnete Komponente kann somit nicht als molekülfest interpretiert werden.

In einem Gedankenexperiment wollen wir daher zunächst annehmen, daß die Ringebenen um die N-C-Bindungen drehbar sind. Sie werden sich so einstellen, daß die Gesamtenergie des Moleküls ein Minimum wird. Wegen der sterischen Behinderung könnte dann eine Struktur bevorzugt werden, in der jeweils ein Ring eine stärkere mesomere Wechselwirkung mit dem einsamen Elektronenpaar des Stickstoffatoms eingeht als die beiden anderen. Nehmen wir vereinfach-

chend an, daß das Mesomermoment μ^* mit einer N-C-Bindungsrichtung zusammenfällt, so daß die beiden anderen Ringe sich so verhalten, als wären sie aliphatisch gebunden, wobei $\mu(\text{NC})$ für beide Ringe übereinstimmen würde.

Abbildung 16 zeigt für dieses Modell die Projektion der Momentkomponenten auf die Basis der symmetrisch angenommenen Bindungspyramide. In Teil a) liegt μ^* in der N-C₁-Bindungsrichtung, dadurch können sich die Komponenten in der C₁C₂C₃-Ebene nicht ge-

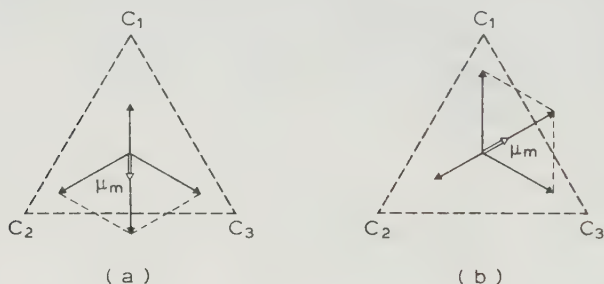


Abb. 16: Zur Orientierung des Mesomermomentes
(Erläuterungen s. Text)

genseitig kompensieren, und es bleibt eine Komponente μ_m bestehen. Wir wollen nun annehmen, daß die Ringe so gegeneinander verdreht werden, daß das Mesomermoment, wie in Teil b) dargestellt, z.B. mit der N-C₂-Bindung zusammenfällt. Dann würde auch μ_m seine Richtung ändern, was mit einer dielektrischen Absorption verbunden wäre. Man könnte daher vermuten, daß durch Stöße mit Nachbarmolekülen die Ringebenen unregelmäßig gegeneinander verdreht werden, sodaß Fluktuationen des Mesomermomentes entstehen könnten. Sein relativ kleiner Wert (vgl.(D)) könnte daher verständlich sein.

In dem zweiten Gebiet orientiert sich die Komponente μ_3 mit einer Zeitkonstanten, die in der gleichen Größenordnung liegt wie die der hochfrequenten Gebiete der primären aromatischen Amine und der Dimethylamine. Dies deutet die Inversion des Moleküls bereits an, wobei aufgrund der gleichen Massen der Phenylringe, die Inversions-

achse, ähnlich wie bei NH_3 , in der Höhe der NC_3 -Pyramide liegen wird.

Nehmen wir auch hier vereinfachend an, daß lediglich einer der drei Phenylringe mit dem einsamen Elektronenpaar des Stickstoffatoms in mesomere Wechselwirkung treten kann, dann gilt die gleiche Anordnung wie in Abbildung 13, wobei jetzt $\rho_{\text{II}} = \rho_2$ und $\rho_1 = \rho_3$ gilt.

Setzt man die Werte dafür in die Gleichungen (37) und (38) ein und variiert θ , so können jedesmal $\rho(\text{N}\phi)$ und $\rho(\text{NC}_2)$ bestimmt werden. Zum Vergleich wird das Partialmoment $\rho(\text{NC}_2)$ von Dimethylanilin herangezogen. Eine recht gute Übereinstimmung ergibt sich mit:

$$\theta = 19 \pm 0,5^\circ \quad \varphi = 118,78 \pm 0,07^\circ$$

$$\rho(\text{NC}_2) = 1,78 \pm 0,07 \text{ D.}$$

Gleichzeitig erhält man damit (D)

$$\rho(\text{N}\phi) = 1,36 \pm 0,07 \text{ D}$$

und unter Verwendung von $\rho(\text{NC})$ aus Cyclohexylamin das Mesomeremoment

$$\rho^* = 0,39 \pm 0,04 \text{ D.}$$

Verglichen mit Anilin und Dimethylanilin (vgl. (B) und (C), ist sein Wert allerdings relativ klein.

N-Methyldiphenylamin

Die Analyse der Meßkurven dieses Moleküls liefert drei Absorptionsgebiete. Da die Relaxationszeiten der langwelligen Gebiete vergleichbar sind mit den Zeiten, die man bei ähnlich großen starren Molekülen findet ³⁵⁾ (vgl. Abb. 19), liegt es nahe, dafür eine molekülfeste Momentkomponente anzunehmen.

Legt man auch hier die gleiche Vorstellung wie bei Triphenylamin zugrunde, dann wird das zweite Gebiet wieder durch eine Ringdrehung mit Änderung des Mesomomentes verursacht und das dritte durch die Inversion des Moleküls.

Ähnlich wie bei Dimethylanilin wollen wir zwei Grenzfälle für den Inversionsvorgang diskutieren: einmal invertiert die Methylgruppe um die raumfeste N-C_2 -Ebene mit den beiden Ring-C-Atomen, zum anderen findet die Inversion längs der Pyramidenachse wie bei Triphenylamin statt.

Betrachten wir zunächst das Modell mit raumfester NC_2 -Ebene.

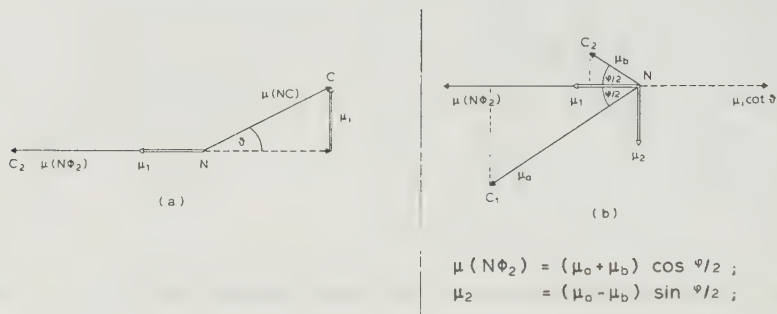


Abb. 17: Partialmomente bei der Inversion

Aus Abbildung 17a entnimmt man unmittelbar $\mu_i = \mu(\text{NC}) \sin \vartheta$. Von Dimethylanilin (s. (C)) übernehmen wir zunächst $\vartheta = 20,0^\circ$ und errechnen mit $\mu_3 = \mu_i$: $\mu(\text{NC}) = 1,63$ D. Andererseits läßt sich $\vartheta = 18,6^\circ$ berechnen, wenn $\mu(\text{NC}) = 1,75$ D aus Cyclohexylamin (vgl. (A)) eingesetzt wird. Beide Wertepaare von ϑ und $\mu(\text{NC})$ stimmen im Rahmen der Unsicherheiten überein. Als beste Anpassung ergibt sich:

$$\vartheta = 19,2 \pm 0,8^\circ \quad \mu(\text{NC}) = 1,68 \pm 0,07^\circ.$$

Wir gehen daher im folgenden davon aus, daß die Inversion allein durch ρ_3 zu beschreiben ist.

Um einen Wert für das Mesomermoment abzuleiten, müssen die Momente ρ_a und ρ_b in Richtung der N-C-Bindungen bestimmt werden.

Abbildung 17b zeigt, wie sich die Komponente in Richtung der Winkelhalbierenden des CNC-Valenzwinkels zusammensetzt. Mit

$\rho_i = \rho_3$ und dem Betrage nach

$$\rho(N\phi_2) = \rho_i \cot \vartheta - \rho_1 \quad (40)$$

errechnen sich:

$$\rho_a \sin \varphi = \rho(N\phi_2) \sin \frac{\varphi}{2} + \rho_2 \cos \frac{\varphi}{2} \quad (41)$$

$$\rho_b \sin \varphi = \rho(N\phi_2) \sin \frac{\varphi}{2} - \rho_2 \cos \frac{\varphi}{2}, \quad (42)$$

wenn man wiederum eine symmetrische Pyramide annimmt und φ nach Gl. (33) durch ϑ bestimmt ist. Setzt man die Werte der Tabelle 9 ein, kann man mit dem oben erhaltenen ϑ ρ_a und ρ_b berechnen. Mit $\rho(NC)$ von Cyclohexylamin erhält man dann die zugehörigen Mesomermomente ρ_a^* und ρ_b^* , sodaß schließlich die folgende Zusammenfassung der Momentkomponenten von N-Methyldiphenylamin resultiert:

$$\rho_i = \rho_3:$$

$$\vartheta = 19,2 \pm 0,8^\circ \quad \rho(NC) = 1,68 \pm 0,07$$

$$\rho(N\phi_2) = 0,76 \pm 0,07$$

$$\rho_a = 1,12 \pm 0,07 \quad \rho_a^* = 0,63 \quad (5)$$

$$\rho_b = 0,37 \pm 0,07 \quad \rho_b^* = 1,37$$

Das Mesomermoment μ_b^* hat dabei etwa den gleichen Wert wie bei Anilin, wohingegen μ_a^* nur halb so groß wird. Wenn das Mesomermoment dem Drehwinkel der Ringebeine mit einem $\cos^2$ -Gesetz folgt³⁴⁾ so würde das einer Verdrehung der Ringebeinen gegeneinander um einen Winkel von ca. 47° entsprechen.

Ähnlich wie bei Dimethylanilin sollte man auch hier eine Inversion um die Pyramidenhöhe diskutieren. Wir verwenden wie bei dem entsprechenden Vorgang bei Dimethylanilin die Gleichungen (33) (36)(37)(38) und setzen darin $\mu_{II} = \mu_1$ und $\mu_{II} = \mu_3$. Dann erhält man für ϑ und die Momentkomponenten:

$$\vartheta = 27,5 \pm 0,5^\circ \quad \mu(\text{NC}) = 1,70 \pm 0,03 \text{ D}$$

$$\mu(\text{N}\phi_2) = 0,88_5 \pm 0,03 \text{ D}$$

$$\mu_a = 1,23 \pm 0,03 \text{ D} \quad \mu_a^* = 0,52 \text{ D}$$

$$\mu_b = 0,48 \pm 0,03 \text{ D} \quad \mu_b^* = 1,27 \text{ D}$$

Hierbei ist ϑ etwa 8° größer als im ersten Modell. Damit wäre der Winkel größer als bei Dimethylanilin (C), was jedoch sehr unwahrscheinlich ist, sodaß die Vorstellung einer Inversion bei raumfester NCC-Ebene den tatsächlichen Prozeß eher beschreibt als die Inversion längs der Pyramidenachse.

Diphenylamin

Die Analyse liefert auch hier für den langwelligen Term Relaxationszeiten, die die Annahme einer molekülfesten Momentkomponente rechtfertigen. Mit einem Gewichtungsfaktor von 0,6 verursacht sie den Hauptanteil der dielektrischen Absorption. Wegen der geringen Masse des Wasserstoffatoms im Vergleich zu den beiden Phenylringen dürfen wir hier davon ausgehen, daß bei einer Inversion die NC_2 -Ebene im wesentlichen raumfest bleibt. (vgl. N-Methyldiphenylamin).

Zunächst nehmen wir an, daß die Inversion allein durch das dritte Absorptionsgebiet beschrieben wird. Dann gelten dieselben Gleichungen (40)-(42) wie bei N-Methyldiphenylamin, wobei $\mu(\text{NC})$ durch $\mu(\text{NH})$ zu ersetzen ist. Als Vergleichswert für $\mu(\text{NH})$ dient das aus NH_3 bestimmte Moment von 1,31 D. Damit errechnet sich ϑ mit μ_3 aus Tabelle 9 zu $22,0^\circ$. Dieser Wert ist kleiner als bei Dimethylamin ($34,2^\circ$), was mit der mesomeren Wechselwirkung der beiden Phenylringe in Zusammenhang gebracht werden kann (vgl. auch Anilin-Cyclohexylamin: $\Delta\vartheta = 3,5^\circ$).

Mit diesem Winkel berechnen sich die einzelnen Komponenten dann zu:

$$\mu_i = \mu_3$$

$$\vartheta = 22,0^\circ \quad \mu(\text{NH}) = 1,31 \text{ D}$$

$$\mu(\text{N}\phi_2) = 0,51 \text{ D}$$

$$\mu_a = 0,66_5 \text{ D} \quad \mu_a^* = 1,08_5 \text{ D} \quad (\text{F } 1)$$

$$\mu_b = 0,32_5 \text{ D} \quad \mu_b^* = 1,42_5 \text{ D}$$

wenn man auch hier davon ausgeht, daß die Atome HNC_2 in Form einer symmetrischen Pyramide angeordnet sind.

Wir wollen noch untersuchen, wie sich die Momentkomponenten ändern, wenn wir annehmen, daß die beiden hochfrequenten Absorptionsgebiete zusammen zu einer einzigen Momentkomponente gehören, wie bei Anilin zu μ_1 . Mit $\mu_1 = \sqrt{\mu_2^2 + \mu_3^2}$ finden wir wie oben $\vartheta = 25,8^\circ$. Auch dieser Wert ist kleiner als bei Dimethylamin, seine Abweichung ist jedoch hier geringer. Aus Gleichung (40) berechnet man daraufhin $\mu(\text{N}\phi_2)$ und erhält mit

$$\mu_a = \mu_b = \mu(\text{N}\phi_2) \frac{\sin \frac{\varphi}{2}}{\sin \varphi} \quad (43)$$

die Komponenten μ_a und μ_b , wenn wie oben eine symmetrische Pyramide angenommen wird. Mit $\mu(\text{NC})$ aus Cyclohexylamin

lassen sich wieder die zugehörigen Mesomermomente bestimmen (s. (F 2)).

$$\mu_i = \sqrt{\mu_2^2 + \mu_3^2}$$

$$\mu = 25,8^\circ$$

$$\mu(\text{NH}) = 1,31 \text{ D};$$

$$\mu(\text{N}\phi_2) = 0,47 \text{ D}$$

$$\mu_a = \mu_b = 0,46 \text{ D}$$

(F 2)

$$\mu_a^* = \mu_b^* = 1,29 \text{ D}$$

Vergleicht man die Ergebnisse der beiden Modelle (F 1) und (F 2) miteinander, so liegt im ersten Fall das Mesomermoment μ_b^* näher an dem Wert, den man bei Anilin ableiten kann (vgl. (A)), im zweiten Fall ist dagegen die Abweichung des Winkels μ von dem Wert geringer, den man bei vergleichbar aufgebauten Aminen erwartet.

b) Dicyclohexylamin

Abbildung 18 zeigt die Absorptionskurve des aliphatischen Dicyclohexylamin. Die neuen Meßpunkte schließen sich gut an den bisher bekannten Kurvenverlauf an. Man erkennt ein dominantes langwelliges Absorptionsgebiet, das auf der hochfrequenten Seite flacher abfällt als auf der niederfrequenten. Im Bereich zwischen 10 und 100 cm^{-1} schließt sich ein schmales Plateau an mit einem im doppelt logarithmischen Maßstab nahezu geradlinig abfallenden Ausläufer nach kurzen Wellen hin. Oberhalb von 100 cm^{-1} ist diesem eine ausgeprägte Resonanzlinie geringer Amplitude überlagert. Die Asymmetrie der Hauptabsorption deutet bereits an, daß zu ihrer Beschreibung zwei Debye-Terme erforderlich sind. Auf ein drittes Gebiet weist die Abstufung in der dritten dargestellten Frequenzdekade hin. Sein hochfrequenter Abfall ist steiler als bei einer Debye-Kurve, sodaß ein Term nach Gleichung (16) dafür angesetzt werden muß.

Abweichend von den bisherigen Analysen geben wir hier einer relativ breiten Relaxationszeitverteilung für das Hauptgebiet (p_1 liegt zwischen 1,4 und 1,5) den Vorzug, da der damit berechnete Kurvenverlauf eine bessere Anpassung an die experimentell gefundenen Werte liefert als mit einer Debye-Kurve. Das Kalottenmodell des Moleküls kann dabei zu einer Plausibilitätsbetrachtung herangezogen werden. Bei Cyclohexanderivaten, in denen ein Wasserstoffatom substituiert wird, kann dies auf zwei Arten geschehen, in der polaren und äquatorialen Position. Im vorliegenden Fall kann das Stickstoffatom an den zwei Cyclohexanringen ebenfalls in den beiden Varianten gebunden sein. Dies führt zu unterschiedlichen räumlichen Konfigurationen der Molekel, von denen jede mit einer etwas anderen Zeitkonstanten innerhalb des Lösungsmittels orientiert werden könnte.

Tabelle 10: Momentkomponenten von Dicyclohexylamin

	μ_1	μ_2	μ_3	$\langle \mu_1 \rangle$	$\langle \mu_2 \rangle$	$\langle \mu_3 \rangle$
H	0,96 ₅	0,30 ₃	0,27 ₄			
C	0,96 ₇	0,26 ₁	0,25 ₉	0,95 ₉	0,28 ₈	0,27 ₄
D	0,94 ₆	0,29 ₉	0,29 ₀			

Die Daten aus der Analyse kann man Tabelle IV (Anhang B) entnehmen. Vergleicht man die Gewichtungsfaktoren von Diphenylamin mit den hier vorliegenden, zeigt sich ein deutlich höherer Wert für G_1 bei Dicyclohexylamin, während G_3 bei Diphenylamin wesentlich größer ist. Die Gebiete dazwischen tragen mit 10% bzw. 8% etwa gleich viel zur Gesamtaborption bei. Dies ist auch unmittelbar aus dem Verlauf der beiden Absorptionskurven ersichtlich.

Vergleicht man den Gewichtungsfaktor des dritten Gebietes mit dem von Diphenylamin, so deutet der kleine Wert des Aliphaten ($G_3 = 0,07$) darauf hin, daß bei diesem Molekül kein vergleichbarer Inversionsmechanismus vorzuliegen scheint wie bei dem Aromaten ($G_3 \approx 0,30$). Man wird daher Dicyclohexylamin bezüglich der Dipolorientierung im wesentlichen als starr ansehen dürfen.

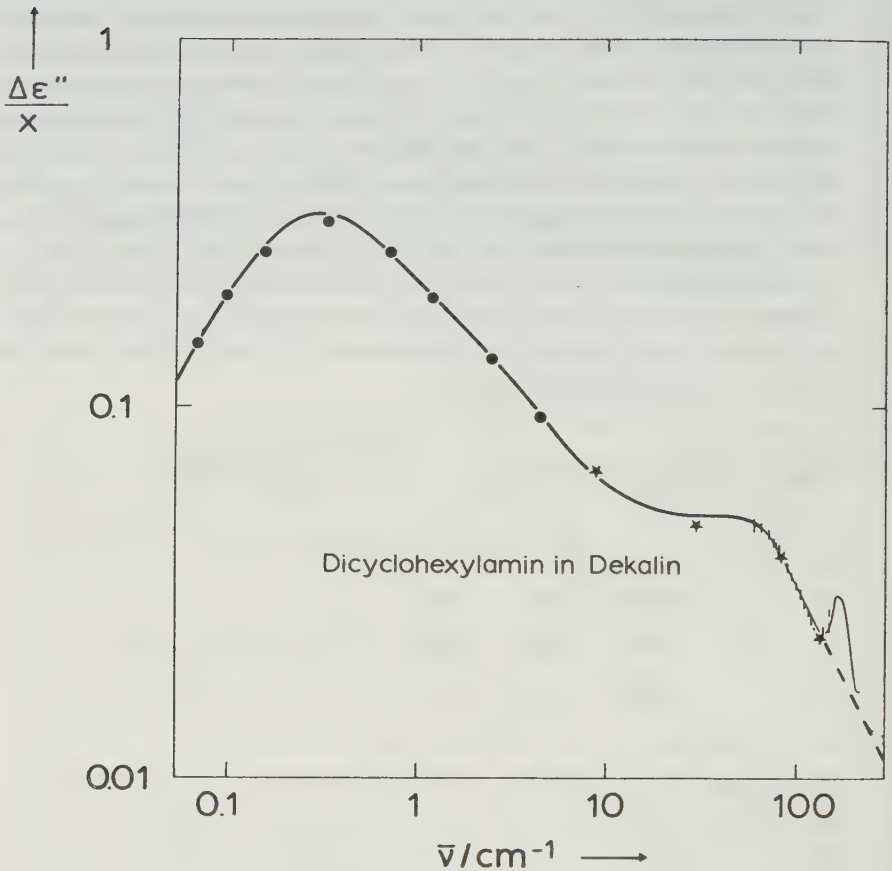


Abb. 18: Absorptionskurve von Dicyclohexylamin
 • Meßwerte von Eloranta ¹¹⁾

Wir wollen als weiteres Vergleichsmolekül Dimethylamin ³¹⁾ heranziehen, dessen Gesamtmoment von 1,03 D mit dem von Dicyclohexylamin identisch ist. Mit $\mu(\text{N}(\text{CH}_3)_2)$ und $\mu(\text{NH})$ läßt sich daraus $\delta = 35^\circ$ errechnen. Nimmt man an, daß dieser Wert auch für Dicyclohexylamin gilt, errechnet sich $\mu_{\perp}$ bei raumfest vorausge-

setzter NC_2 -Ebene zu etwa $0,75^\circ$. Ein Teil dieses Momentes könnte dadurch orientiert werden, daß infolge molekülinterner Drehungen der Cyclohexanringe die NC_2 -Ebene um kleine Winkel gekippt wird.

Abschließend wollen wir zusammenstellen, wie die verschiedenen Substituenten in der Aminogruppe deren Struktur verändern. Die Variation des Winkels φ macht dies besonders anschaulich (Tabelle 11):

Tabelle 11: Strukturänderungen der Amine mit dem Substituenten des Stickstoffatoms

Struktur

CNH_2	aliphatisch	$44 \pm 1,5^\circ$
	aromatisch	$40,5 \pm 2^\circ$
HNC_2	aliphatisch	35°
	aromatisch	$24 \pm 2^\circ$
CNC_2	aromatisch	$19,5 \pm 1,5^\circ$

Als Tendenz läßt sich eine Verkleinerung von φ ablesen, je mehr Wasserstoffatome durch Kohlenstoff ersetzt werden. Auch deutet sich an, daß das π -Elektronensystem eines aromatischen Ringes diesen Winkel ebenfalls geringfügig verkleinert. Sehr unsicher ist allerdings der Wert für die Moleküle, bei denen zwei Kohlenstoff- und ein Wasserstoffatom an den Stickstoff gebunden sind. Hier wäre die Untersuchung z.B. von Phenyl-methylamin oder Cyclohexyl-methyl-amin vorzuschlagen.

7) Relaxationszeit der Debye-Absorption und effektiver Molekül- radius

Bei starren Molekülen folgt nach Hufnagel die Debye-Relaxations-
zeit der empirischen Beziehung: 32) 33)

$$\tau = \tau_0 e^{\sigma r_{\text{eff}}}, \quad (44)$$

in der τ_0 und σ Lösungsmittelspezifische Konstanten sind, und r_{eff} eine für die Orientierung des Dipolmoleküls charakteristische Länge.

Wir wollen untersuchen, welche Werte nach Gl. (44) für die hier untersuchten beweglichen Amine zu erwarten sind und wie diese Zeiten mit den aus der Analyse gewonnenen übereinstimmen.

Wir gehen dabei davon aus, daß die Relaxationszeit des langwelligen Gebietes zur Orientierung des Moleküls als Ganzes gehört, was auch der Zuordnung dieses Gebietes zu der molekülfesten Komponente ρ_{u} bei den primären Aminen entspricht (vgl. Kap. C III 4). Bei den meisten dieser Moleküle geht die Richtung von ρ_{u} durch den Massenmittelpunkt, sodaß die charakteristische Länge r_{eff} leicht mit den Stuart-Briegleb'schen Kalottenmodellen bestimmt werden kann. Dabei wird bei Drehung um die beiden, durch den Massenmittelpunkt gehenden, senkrecht zu ρ_{u} verlaufenden Achsen die größte Ausdehnung der Molekel abgegriffen und gleich $2r_{\text{eff}}$ gesetzt. Die Zahlenwerte für r_{eff} sind in Tabelle 1 zusammen mit den Strukturformeln der Moleküle angegeben.

Trägt man $\ln \tau$ gegen die so bestimmten 'effektiven' Radien für die verschiedenen Lösungsmittel auf, erhält man einen Zusammenhang, wie er in Abb. 19 dargestellt ist.

Wie bereits erwähnt (s. Kap. III 6a) gibt die Relaxationszeit des langwelligen Gebietes von Triphenylamin (14) nicht die Orientierung des Moleküls als Ganzes wieder, wie man unmittelbar aus der Abbildung erkennt. Die Relaxationszeiten von Aminomethylcyclohexan sind wegen des geringen Gewichtungsfaktors des Hauptgebietes sehr unsicher; sie wurden deshalb nicht in die Darstellung mit aufgenommen. Auch die Werte für Benzylamin und Mesidin fallen aus dem Rahmen.

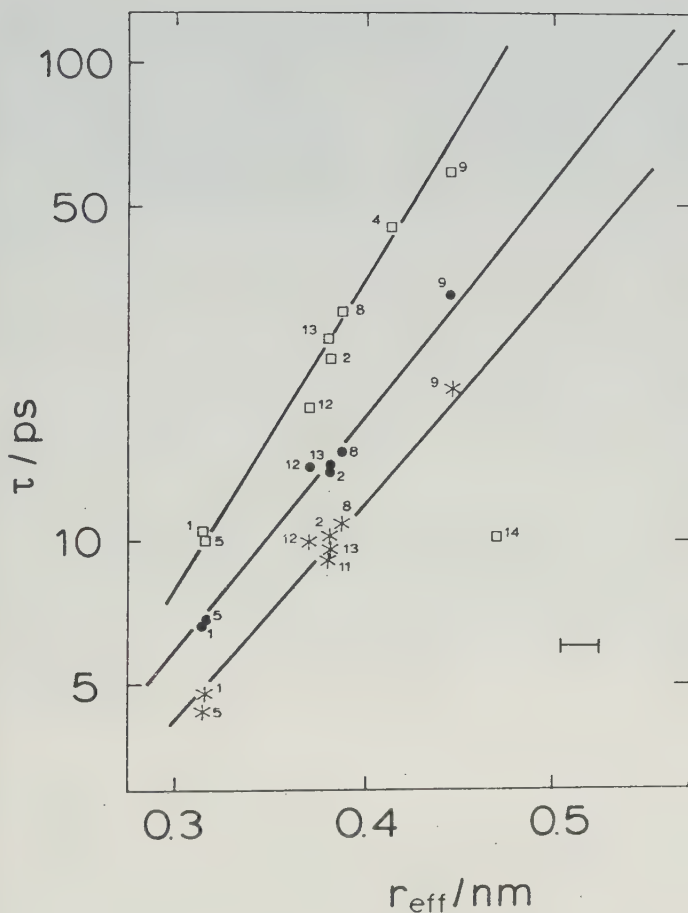


Abb. 19: Hauptrelaxationszeiten und effektiver Molekülradius
(Die Zahlen bezeichnen die untersuchten Moleküle nach
Tabelle 1)

Zum Vergleich sind die von Hufnagel bei starren Molekülen gefundenen Geraden eingezeichnet. Dabei ist eine Ungenauigkeit der effektiven Radien von $\pm 0,01$ nm, insbesondere bei den Molekülen mit mehreren Ringen, zu berücksichtigen. Innerhalb dieser Gren-

zen zeigt sich eine befriedigende Übereinstimmung zwischen den aus der Analyse gewonnenen und den durch Gl. (44) erwarteten Werten.

Damit ist die Abtrennung des langwelligen Teilgebietes der Absorptionskurven und die Zuordnung einer molekülfesten Momentkomponente auch aufgrund der Relaxationszeiten gesichert.

IV Die Absorption im fernen Infrarot

Bisher ist ausschließlich die Mikrowellenabsorption diskutiert worden, die durch Änderungen der Orientierung des permanenten Dipolmomentes hervorgerufen wird und daher hier als Dipolabsorption bezeichnet sei. Davon zu unterscheiden ist die Absorption, die durch die Verschiebung von Ionen innerhalb des Moleküls verursacht wird. Es stellt einen elektrischen Oszillator dar, bei dem die elektrostatische Anziehung die rücktreibenden Kräfte liefert. Strahlt man elektromagnetische Wellen geeigneter Frequenz ein, kann dieser in den ersten angeregten Zustand übergehen, und man beobachtet makroskopisch eine entsprechende Absorptionslinie. Wie die vorliegenden Messungen zeigen, überlagern sich die langwelligen Ausläufer dieser im fernen Infrarot liegenden Absorptionslinien der hochfrequenten Flanke des dritten Gebietes der Dipolabsorption. Um dessen Parameter möglichst sicher zu bestimmen, ist daher auch eine Betrachtung zumindest der unmittelbar benachbarten Linien im FIR-Gebiet erforderlich.

Bevor wir auf die gemessenen Spektren im einzelnen eingehen, soll zunächst erläutert werden, wie die betreffende Analyse durchgeführt worden ist.

1) Analyse der FIR-Meßdaten

Will man das Spektralgebiet im fernen Infrarot in einzelne Absorptionslinien auflösen, so ist es zweckmäßig, statt wie bisher die Meßpunkte doppelt-logarithmisch aufzutragen ($\log \frac{\Delta \epsilon''}{x}$ gegen $\log \bar{\nu}$), zu einer linearen Darstellung überzugehen, in der der Absorptionskoeffizient α als Funktion der Wellenzahl aufgetragen wird.

Dabei treten die einzelnen Absorptionslinien deutlicher hervor (vgl. Abb. 22), und man erkennt, wie weit sich die hochfrequenten Ausläufer des dritten Gebietes der Dipolabsorption als stark gedämpfte Resonanzlinien in das Spektralgebiet ausdehnen. Der langwellige Anteil der Dipolabsorption, d.h. die beiden ersten Debye-Terme, die meist den Hauptanteil der Gesamtabsorption der Lösung ausmachen, tritt in dieser Darstellung als relativ klei-

ner konstanter Beitrag auf, dessen Wert bei p-Toluidin in Cyclohexan mit $22,4 \text{ cm}^{-1}$ am größten ist. Dadurch wird das gesamte FIR-Spektrum lediglich etwas nach oben verschoben, da beide Gebiete im allgemeinen bereits bei $\bar{\nu}_0 \approx 50 \text{ cm}^{-1}$ ihr Debye-Plateau erreicht haben. Nimmt man als Beispiel eine Relaxationszeit von 1 ps, so weicht der Absorptionskoeffizient bei 40 cm^{-1} lediglich um 1,7% vom Wert des Debye-Plateaus ab. Würde man für diese Gebiete Quentrec-Bezot-Terme ansetzen, nähme der Absorptionskoeffizient mit steigender Wellenzahl zwar ab, doch ist dieser Abfall bei den untersuchten Molekülen so gering, daß sie für den hier zu diskutierenden, relativ schmalen Wellenzahlbereich innerhalb der Meßunsicherheiten als konstant angesehen werden kann.

Die Meßpunkte unter 30 cm^{-1} dürfen bei der Analyse keineswegs unbeachtet bleiben. Wir wollen dies am Beispiel von Mesidin in Dekalin verfolgen.

Abbildung 20 zeigt allein das dritte Gebiet der Dipolabsorption dieses Moleküls in linearer α -Darstellung, nachdem die Werte

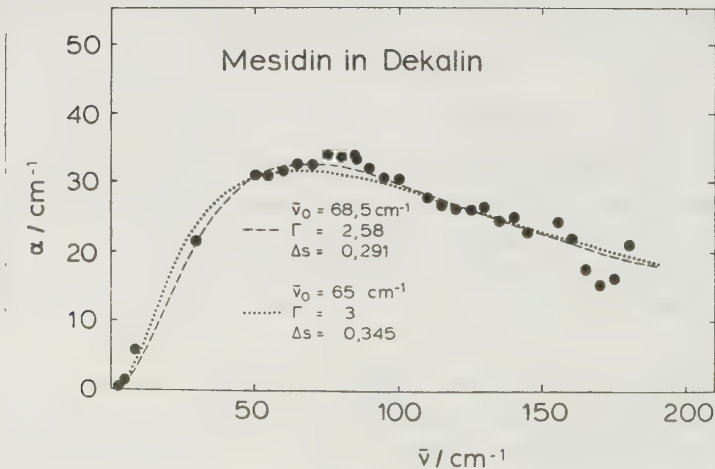


Abb. 20: Anpassung des dritten Teilgebietes der Dipolabsorption von Mesidin in Dekalin durch Lorentzkurven (α -Darstellung)

aus den beiden langwelligen Debye-Termen und auch die der beiden Resonanzlinien (vgl. Tabelle 12) von den Meßwerten subtrahiert worden sind. Gleichzeitig sind zwei Lorentzkurven eingezeichnet, deren Parameter der Skizze selbst zu entnehmen sind. Berücksichtigt man die Meßunsicherheiten, so kann zunächst nicht entschieden werden, welche der beiden Lorentzkurven den experimentell gefundenen Verlauf besser beschreibt. Trägt man dagegen dieselben

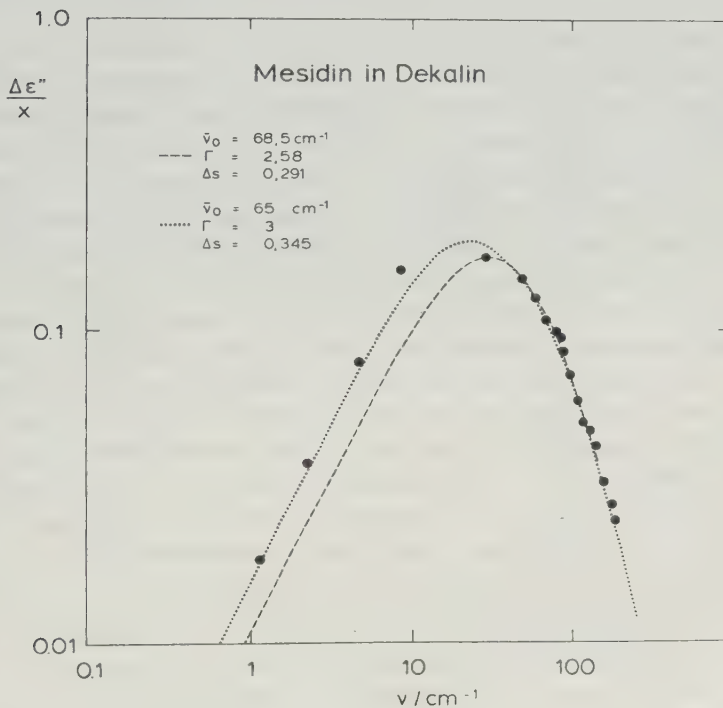


Abb. 21: Anpassung des dritten Teilgebietes von Mesidin in Dekalin durch Lorentzkurven ($\frac{\Delta \epsilon''}{x}$ -Darstellung)

Meßpunkte sowie beide Lorentzkurven in der doppelt-logarithmischen $\Delta \epsilon''/\nu$ -Darstellung auf, fällt die Entscheidung ohne Zweifel zugunsten derjenigen Lorentzkurve aus, deren Resonanzfrequenz bei 65 cm^{-1} liegt.

Dieses Beispiel verdeutlicht, daß es bei einer Analyse des dritten Teilgebietes der Dipolabsorption unbedingt erforderlich ist, in der α -Darstellung auch die zwar nur kleinen Absorptionswerte unter 30 cm^{-1} ebenfalls bei der Anpassung prozentual gleichwertig zu berücksichtigen.

Bei den folgenden Analysen werden daher zunächst die beiden langwelligeren Absorptionsgebiete von den $\Delta \epsilon''/\nu$ -Meßwerten subtrahiert. Für den verbleibenden Rest wird der Absorptionskoeffizient nach Gl. (9) berechnet und als Funktion der Wellenzahl aufgetragen. Ausgehend von möglichst isoliert liegenden Spektrallinien der Molekülschwingung bei hohen Wellenzahlen wird dann versucht, das so erhaltene Absorptionsspektrum zu niedrigen Wellenzahlen hin in einzelne Lorentzkurven zu zerlegen. Damit kann das dritte Teilgebiet der Dipolabsorption auch auf seiner hochfrequenten Flanke abgegrenzt werden, was sonst in der GesamtabSORPTION meistens gar nicht möglich ist (vergl. Abb. 23 und 25). Für dieses wird nun unter Berücksichtigung der Mikrowellenpunkte die beste Anpassung gesucht. Mit dem zugehörigen hochfrequenten Ausläufer werden die Spektrallinien erneut überprüft und auch deren Anpassung optimiert. Die so gewonnenen Daten sind in den Tabellen 12 bis 15 der folgenden Abschnitte zusammengestellt.

Die Anpassung der Lorentz-Kurven nach Gl. (18) liefert für jede Resonanzlinie eine Dispersionsstufe ΔS_L . Wir dividieren sie durch die gesamte Dispersionsstufe, z.B. S_A , und erhalten damit reduzierte Werte, die ähnlich wie die Gewichtungsfaktoren bei der Dipolabsorption unabhängig vom Lösungsmittel sein sollten, was innerhalb der Genauigkeit von Messung und Auswertung auch meist zutrifft.

2) Die Spektren

a) Primäre aromatische Amine

Charakteristisch für die FIR-Spektren von Anilin, p-Toluidin und Mesidin ist eine ausgeprägte Resonanzlinie, die einen relativ großen Frequenzabstand vom Maximum der extrem verbreiterten Inversionslinie hat. Dadurch ist sowohl das Maximum als auch ein Teil der abfallenden Flanke von letzterer unmittelbar durch Meß-

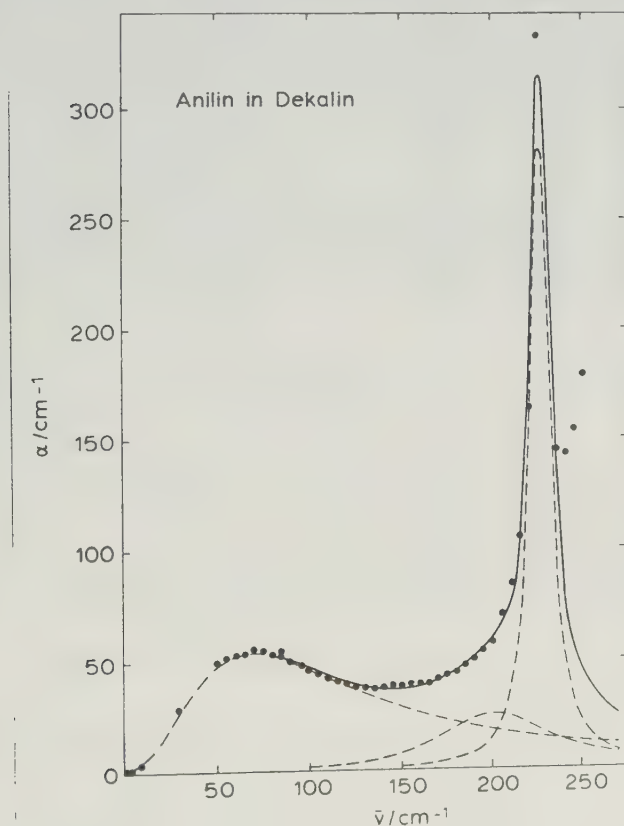


Abb. 22: FIR-Spektrum von Anilin in Dekalin nach Subtraktion der beiden langwelligen Gebiete

punkte belegt (s. Abb. 22). Ihre Parameter, die gleichzeitig das dritte Gebiet der Dipolabsorption beschreiben, sind daher recht gut zu bestimmen. Die große Linienbreite und die hohen Meßunsicherheiten bei kleinen Wellenzahlen begrenzen jedoch die Genauigkeit, sodaß beispielsweise die Resonanzfrequenz nur auf $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$ angegeben werden kann.

Bei Anilin und Mesidin muß zur Beschreibung der Meßkurve eine weitere Lorentzkurve zwischen Inversion und der unmittelbar erkennbaren Resonanzlinie eingefügt werden. Wird letztere nämlich durch eine Lorentzkurve approximiert, die man an die steiler abfallende hochfrequente Flanke der Linie anpaßt, so fällt deren langwelliger Ausläufer so steil ab, daß er den experimentell gefundenen Verlauf der Absorption in seiner Höhe nicht erreicht. Bei Mesidin deutet sich diese zusätzliche Resonanz bereits im Spektrum $\Delta\epsilon''(\bar{\nu})/x$ an (vgl. Abb. 9). Bei p-Toluidin ist der Ansatz dieser Absorptionslinie nicht unmittelbar erforderlich; die Meßkurve kann durch insgesamt zwei Lorentzkurven hinreichend gut beschrieben werden.

Im Gaszustand wird bei Anilin eine Linie bei $236,5 \text{ cm}^{-1}$ gemessen und von den Autoren ²⁷⁾ als Biegeschwingung der Aminogruppe senkrecht zum Benzolring interpretiert. Die hier gefundene Linie bei 225 cm^{-1} dürfte dieselbe sein. Die geringe Frequenzerniedrigung in verdünnter Lösung ist bei drei Lösungsmitteln dieselbe und liegt außerhalb der Fehlergrenzen. Lediglich vermuten läßt sich, daß die starken Linien 183 cm^{-1} von Mesidin und 155 cm^{-1} von p-Toluidin auch zur NH_2 -Biegeschwingung gehören. Diese Amine zeigen weitere Resonanzen erst oberhalb von 250 cm^{-1} .

Die relativ schwache Resonanz bei 194 cm^{-1} bzw. 123 cm^{-1} wird im Gas nicht beobachtet.

Die Lage der Resonanzfrequenz für die Inversionslinie geben Larsen et al. ²⁷⁾ im Gas bei 40 cm^{-1} an, während wir in verdünnter Lösung einen Wert von etwa 65 cm^{-1} finden. Außerdem ist sie erheblich breiter als beim freien Molekül, worin die Dämpfung durch die Stöße der benachbarten Lösungsmittelmoleküle zum Ausdruck kommt. So läßt sich auch die Erniedrigung der Resonanzfrequenz, wie sie im Gas bei p-Toluidin beobachtet wird ⁴⁷⁾, in den

Tabelle 12: Aromatisch gebundene Aminogruppe
Parameter der FIR-Spektren

	$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Γ	$\Delta S_L/S_A$
Anilin			
	65	2,2	0,267
H	187,5	0,25	0,0038
	224,4	0,06	0,011
	70	2,1	0,247
C	195	0,31	0,0044
	225,5	0,07	0,0084
	68,8	1,85	0,228
D	200	0,37	0,0074
	226,5	0,06	0,011
Mittelwert	67,9 $\pm$ 2,6 194 $\pm$ 6 225,5 $\pm$ 1,1	2,05 $\pm$ 0,2 0,31 $\pm$ 0,06 0,06 $\pm$ 0,01	0,247 $\pm$ 0,020 0,005 $\pm$ 0,002 0,01 $\pm$ 0,002
p-Toluidin			
	58	1,65	0,202
H	153	0,17	0,029
	62,5	1,6	0,182
C	154	0,16	0,025
	62,5	1,6	0,189
D	159	0,13	0,019
Mittelwert	61 $\pm$ 2,6 155 $\pm$ 3,2	1,62 $\pm$ 0,03 0,15 $\pm$ 0,02	0,191 $\pm$ 0,010 0,024 $\pm$ 0,005

Tabelle 12 (Fortsetzung)

	$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Γ	$\Delta S_L/S_A$
Mesidin			
	55	2,25	0,290
H	128	0,33	0,0049
	182	0,09	0,033
	67,5	2,8	0,274
C	132	0,25	0,0028
	182	0,08	0,025
	65	3	0,266
D	135	0,3	0,0037
	184	0,09	0,025
Mittel-	62,5 $\pm$ 6,6	2,68 $\pm$ 0,4	0,277 $\pm$ 0,013
wert	131,6 $\pm$ 3,5	0,29 $\pm$ 0,04	0,0038 $\pm$ 0,0011
	182,7 $\pm$ 1,2	0,087 $\pm$ 0,006	0,028 $\pm$ 0,005
Trichloranilin			
	55	1,7	0,050
D	107	0,23	0,014
	147	0,43	0,151

breiten Absorptionsgebieten der verdünnten Lösung nicht mit Sicherheit erkennen. Zwar zeigen die angepaßten Lorentzkurven eine kleine Verschiebung nach längeren Wellen, sie dürfte noch innerhalb der experimentellen Unsicherheiten liegen.

Weiter gehört nur ein Teil der Dispersionsstufe, die der beweglichen Momentkomponente der NH_2 -Gruppe nach den Betrachtungen in III, 4a zuzuordnen ist, zu diesem Absorptionsgebiet durch Inversion. Die Frequenz, bei der α das Maximum in Abb. 22 annimmt, erniedrigt sich nur um wenige Prozent, wenn man das zweite Absorptionsgebiet mit G_2 und τ_2 nicht von den Meßwerten abzieht. Andererseits zeigen die $\Delta\epsilon'(\bar{\nu})/x$ - Kurven, daß auch Orientierungsvorgänge der NH_2 -Gruppe mit Zeitkonstanten von etwa 1 ps vorkommen. Das zugehörige $\Delta\epsilon''$ -Maximum liegt bei 5 cm^{-1} . Man könnte dabei an eine molekülinterne "Festklemmung" der Gruppe denken, die im Mittel über eine solche Zeitspanne in einer Winkellage aufrecht erhalten wird, bei der Mesomerie und damit Inversion unmöglich sind. Dabei würde das Dipolmoment in der Ringebene liegen.

Obwohl die Aminogruppe auch in Trichloranilin direkt an einen aromatischen Ring gebunden ist, zeigt das FIR-Spektrum eine grundsätzlich andere Struktur als bei den oben besprochenen Molekülen. Geprägt wird dieses Spektrum von einem ausgeprägten breiten Absorptionsgebiet, das sich vielleicht aus mehreren Absorptionslinien zusammensetzt, wie der vergleichsweise hohe Wert der Halbwertsbreite andeuten könnte. An diesen Bereich ist unter Abtrennung eines schwachen langwelligen Trabanten eine einzige Lorentzkurve angepaßt worden, deren Resonanzfrequenz bei etwa 147 cm^{-1} liegt. Diese Absorption wird vermutlich durch Schwingungen der Chloratome verursacht. Eine NH_2 -Biegeschwingung könnte dadurch völlig überdeckt werden und wird im verbleibenden Spektrum auch nicht beobachtet.

Der Gewichtungsfaktor des dritten Teilgebietes, das bei den anderen aromatischen Aminen mit der Inversion der Aminogruppe in Verbindung gebracht wurde, beträgt hier lediglich 0,05. Das ist nicht viel mehr als die Poley-Absorption bei starren Dipolmolekülen. Wenn daher eine Inversion überhaupt auftritt, so nur bei einem geringen Bruchteil der Moleküle, während bei den verbleibenden wegen der sehr hohen molekülfesten Momentkomponente ($G_1 = 0,85$)

eine H-Brücke zu einem o-ständigen Cl-Atom das verhindern dürfte. Ob der Abtrennung eines Absorptionsgebietes (G_3) bei Trichloranilin überhaupt eine physikalische Bedeutung zukommt, wollen wir noch offen lassen, da sein Gewichtungsfaktor relativ klein ist, langwellige Ausläufer der Resonanzen es stark überlagern und schließlich die Messung in **nur** einem Lösungsmittel für eine genauere Diskussion noch nicht ausreichend ist. Zur Klärung der Frage nach der Inversion wäre die Untersuchung von halogensubstituierten aromatischen Aminen auch in der Gasphase anzuregen.

b) Dimethylaminoderivate

Abbildung 23 zeigt das FIR-Spektrum von Dimethylanilin, das beträchtliche Unterschiede zu dem von Anilin aufweist (Abb. 22). Die Messung liefert hier kein isoliertes Maximum für die Inversionslinie, vielmehr steigen die Absorptionswerte allmählich an, um erst ab etwa 150 cm^{-1} zu einem Minimum abzufallen. Von dieser relativ steil abfallenden Flanke ausgehend wurde versucht, die gemessene FIR-Absorption durch möglichst wenige Lorentzkurven darzustellen. Unter Berücksichtigung der Mikrowellenpunkte erhält man so die dargestellten drei Absorptionslinien, deren Parameter Tabelle 13 zu entnehmen sind.

Wegen der starken Überlappung der einzelnen Linien und der damit verbundenen gegenseitigen Beeinflussung der Parameter bei der Analyse ist eine ebenso sichere Angabe der Resonanzfrequenzen und vor allem der Dämpfungskonstanten wie bei den Anilinderivaten hier nicht möglich. Das gilt vor allem für den Beitrag mit niedrigster Frequenz, der eine höhere Dispersionsstufe hat als beim Trichloranilin, so daß ihm - insbesondere im Hinblick auf Tetramethyl-p-phenylendiamin - eine Inversion zuzuordnen ist. Die Inversionsfrequenz stimmt ungefähr mit der bei der Aminogruppe überein, kann jedoch auch etwas höher liegen, wie etwa bei Dimethylanilin.

Die der Inversionslinie überlagerten beiden Molekülschwingungen dürften zur $N(\text{CH}_3)$ -Gruppe gehören, da auch im Spektrum von N-Methyldiphenylamin, das auch eine Methylgruppe als Substituent besitzt, ein Dublett ähnlicher Form gefunden wird. Beide Linien

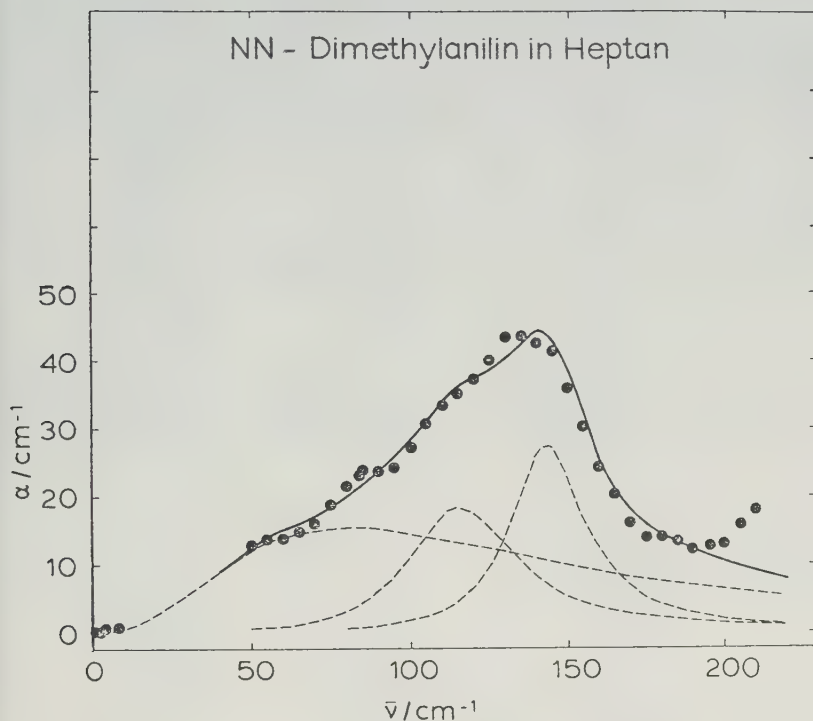


Abb. 23: FIR-Spektrum von NN-Dimethylanilin in Heptan

rücken in der durch Tabelle 13 vorgegebenen Reihenfolge der drei untersuchten Moleküle immer näher an das Maximum der Inversionslinie heran, während der Frequenzabstand dieser beiden Linien untereinander mit etwa 23 cm^{-1} ungefähr gleich bleibt.

Auffallend ist vielleicht, daß die Linie mit der kleineren Resonanzfrequenz in Dimethylanilin stärker als die andere ist, wie man den $\Delta S_L/S_A$ -Werten entnimmt. Dies ist bei den beiden anderen Molekülen gerade umgekehrt.

Tabelle 13: Dimethylamino-Gruppe
Parameter der FIR-Spektren

	$\bar{\nu}_0 / \text{cm}^{-1}$	Γ	$\Delta S_L / S_A$
NN-Dimethylanilin			
	85	2,2	0,059
H	115	0,35	0,0076
	143	0,2	0,0051
	75	2,5	0,073
C	117	0,7	0,0133
	140	0,19	0,0063
	70	2,3	0,086
D	120	0,4	0,0092
	142	0,18	0,0055
Mittel- wert	75 $\pm$ 5	2,2 $\pm$ 0,4	0,074 $\pm$ 0,013
	117 $\pm$ 2,5	0,5 $\pm$ 0,2	0,010 $\pm$ 0,003
	141,7 $\pm$ 1,5	0,19 $\pm$ 0,01	0,0056 $\pm$ 0,0006

NN-Dimethyl-p-toluidin

	65	2,6	0,198
H	85	0,45	0,011
	109	0,36	0,031
	60	2,34	0,189
C	89	0,37	0,012
	112	0,27	0,023
	65	2,85	0,212
D	92	0,40	0,018
	115	0,25	0,022
Mittel- wert	63 $\pm$ 7	2,6 $\pm$ 0,3	0,200 $\pm$ 0,012
	89 $\pm$ 4	0,41 $\pm$ 0,04	0,014 $\pm$ 0,004
	112 $\pm$ 3	0,29 $\pm$ 0,05	0,025 $\pm$ 0,005

Tetramethyl-p-phenylendiamin

	65	3,3	0,493
D	74	0,49	0,023
	95	0,44	0,057

c) Aliphatische Amine

Ein wesentliches Merkmal der FIR-Spektren der hier untersuchten aliphatischen Amine sind drei starke, mehr oder weniger aufgelöste Absorptionslinien im Bereich zwischen 140 und 250 cm^{-1} (vgl. Abb. 24). Durch sie wird der Verlauf des Absorptionskoeffizienten in der linearen α -Darstellung bestimmt, wohingegen das dritte Teilgebiet der Mikrowellenabsorption kaum beachtens-

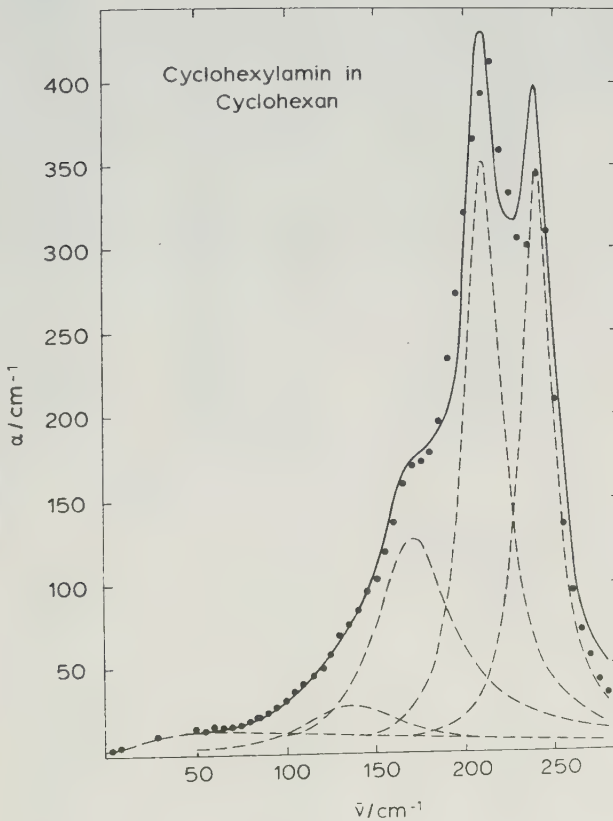


Abb. 24: FIR-Spektrum von Cyclohexylamin in Cyclohexan

Tabelle 14: Aliphatisch gebundene Aminogruppe
Parameter der FIR-Spektren

	$\bar{\nu}_0 / \text{cm}^{-1}$	Γ	$\Delta S_L / S_A$
Cyclohexylamin			
	60	3,2	0,084
	120	0,7	0,042
H	172	0,3	0,035
	214	0,14	0,040
	238	0,09	0,009
	60	2,7	0,073
	135	0,5	0,014
C	170	0,3	0,032
	210	0,12	0,029
	240	0,09	0,019
	60	2	0,070
	140	0,6	0,03
D	169	0,3	0,022
	213	0,2	0,046
	243	0,07	0,006
	60 $\pm$ 5	2,6 $\pm$ 0,6	0,077 $\pm$ 0,006
Mittel-	132 $\pm$ 10	0,6 $\pm$ 0,1	0,029 $\pm$ 0,014
wert	170 $\pm$ 1,5	0,3 $\pm$ 0,05	0,030 $\pm$ 0,007
	212 $\pm$ 2	0,15 $\pm$ 0,05	0,038 $\pm$ 0,009
	240 $\pm$ 2,5	0,08 $\pm$ 0,01	0,011 $\pm$ 0,007
Benzylamin			
	80	3,2	0,158
H	170	0,27	0,040
	211	0,175	0,013
	235	0,17	0,046
	80	2,5	0,140
	170	0,29	0,041
C	215	0,17	0,008
	236,5	0,17	0,044
	83,4	3,2	0,146
	170	0,27	0,025
D	207	0,2	0,005
	235	0,18	0,038
	81 $\pm$ 2	3 $\pm$ 0,5	0,148 $\pm$ 0,009
Mittel-	170 $\pm$ 5	0,28 $\pm$ 0,02	0,036 $\pm$ 0,009
wert	211 $\pm$ 5	0,18 $\pm$ 0,02	0,008 $\pm$ 0,004
	235,5 $\pm$ 1	0,17 $\pm$ 0,01	0,043 $\pm$ 0,004

Tabelle 14 (Fortsetzung)

	$\bar{\nu}_0/\text{cm}^{-1}$	Γ	$\Delta S_L/S_A$
Aminomethylcyclohexan			
	40	2,8	0,150
	96	0,65	0,033
H	144	0,38	0,056
	211	0,25	0,054
	247	0,09	0,009
	41	2,4	0,152
	115	0,60	0,064
C	146	0,15	0,021
	207	0,24	0,055
	246	0,09	0,013
	40	2,3	0,128
	106	0,45	0,043
D	148	0,20	0,037
	208	0,20	0,065
	249	0,12	0,016
Mittel- wert	40 $\pm$ 5	2,5 $\pm$ 0,3	0,143 $\pm$ 0,013
	106 $\pm$ 10	0,57 $\pm$ 0,1	0,046 $\pm$ 0,016
	146 $\pm$ 2	0,24 $\pm$ 0,12	0,038 $\pm$ 0,018
	209 $\pm$ 2	0,23 $\pm$ 0,03	0,058 $\pm$ 0,006
	247 $\pm$ 1,5	0,1 $\pm$ 0,02	0,013 $\pm$ 0,003

wert erscheint, obwohl seine reduzierte Dispersionsstufe $\Delta S_3/S_A$ etwa ebenso groß ist wie die von allen sich anschließenden, gemessenen Absorptionslinien zusammen. Die Analysen gehen zunächst von vier Lorentzkurven aus, doch muß wegen des sehr flachen Anstiegs der Absorption zwischen 100 und 150 cm^{-1} bei Cyclohexylamin und Aminomethylcyclohexan eine weitere Lorentzkurve eingefügt werden, was bei Benzylamin nicht erforderlich ist.

In Tabelle 14 sind die Parameter der FIR-Analyse zusammengefaßt. Die Resonanzfrequenz der langwelligen Linie ist besonders bei Cyclohexylamin und Aminomethylcyclohexan von geringerer Genauigkeit. Bei Berücksichtigung der Meßfehler lassen sich durchaus Lorentzkurven mit gleich guter Anpassung angeben, deren Resonanzfrequenz um $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$ variiert. Daher wird bei der Angabe des Mittelwertes diese Unsicherheit besonders angegeben. Das gleiche gilt für die zweite Linie in Benzylamin.

Auch in Ammoniak als aliphatischem Molekül ist die Inversion wohlbekannt, die zur Inversionslinie bei etwa 1 cm^{-1} führt. Das hier gefundene dritte Absorptionsgebiet der Dipolorientierung für Moleküle mit aliphatisch gebundener NH_2 -Gruppe liegt aber zwischen 40 und 80 cm^{-1} . Das zweite Gebiet der Dipolrelaxation wurde bereits mit der rotatorischen Orientierung der aliphatischen NH_2 -Gruppe in Verbindung gebracht, die sich bei einer möglichen sehr schnellen Inversion jedoch nicht bemerkbar machen könnte. Darüberhinaus fehlt die zur Herabsetzung der Aktivierungsenergie und Erhöhung der Inversionsfrequenz von 1 auf mindestens 40 cm^{-1} erforderliche mesomere Wechselwirkung.

Auch gibt es bei der aliphatischen σ -Bindung, deren Ladungsverteilung rotationssymmetrisch zur C-N-Bindungsrichtung ist, keine bevorzugte Winkellage, in der eine Inversion möglich wäre, die schneller als die Rotation der Gruppe abläuft. All dies spricht dagegen, dem dritten Absorptionsgebiet einen Inversionsprozeß zuzuordnen.

Der im Vergleich zu den aromatischen Aminen relativ kleine Gewichtsfaktor wurde in dieser Höhe auch bei Molekülen mit anderen drehbaren polaren Gruppen gefunden, wie z.B. bei der Chlormethyl-, Methoxy- und Acetylgruppe ⁴⁶⁾. Das dritte Absorptionsgebiet der

Dipolorientierung kann teilweise als Poley-Absorption angesehen werden, auch könnten stark gedämpfte Drehschwingungen der Aminogruppe einen Beitrag dazu liefern.

Von den weiteren Daten der Tabelle 14 sind die Resonanzfrequenzen der drei hochfrequenten Linien bei Benzylamin und Cyclohexylamin etwa gleich und unterscheiden sich lediglich durch ihren $\Delta S_L/S_A$ -Wert. Bei Cyclohexylamin ist die mittlere Linie bei 212 cm^{-1} am stärksten, in Benzylamin hingegen trägt sie am wenigsten zur Absorption bei.

Auch die beiden hochfrequenten Resonanzen von Aminomethylcyclohexan (209 bzw. 247 cm^{-1}) liegen bei etwa denselben Frequenzen wie die entsprechenden der beiden anderen Aliphate.

Die Spektren mit den in Tabelle 14 angegebenen Werten weiter zu interpretieren, liegt nicht im Rahmen der Ziele dieser Arbeit; außerdem sind für Untersuchungen dieser Art Messungen in der Gasphase vorzuziehen, da dort wegen der geringeren Linienbreiten genauere Frequenzbestimmungen möglich sind.

d) Moleküle mit mehreren Ringen

Triphenylamin

Im Unterschied zu den bisher betrachteten aromatischen Molekülen läßt sich die durch die Inversion des Moleküls hervorgerufene Absorptionslinie nicht durch eine Lorentzkurve beschreiben; auch dann nicht, wenn die relativ großen Meßfehler im unteren Wellenzahlenbereich bei der Analyse berücksichtigt werden. Der Grund dafür ist die außerordentlich steil abfallende hochfrequente Flanke dieser Absorption, so daß eine gute Anpassung nur mit einem Quentrec-Bezot-Term möglich ist. Daher findet man in Tabelle 15 zunächst die drei Korrelationszeiten und die reduzierte Dispersionsstufe $\Delta S_3/S_A$. Wenn wir $\tau_{\text{pl}} = 0$ setzen, erhalten wir mit diesen Parametern eine Lorentzkurve. Die Frequenzlage ihres Maximums wollen wir, der Einheitlichkeit wegen, wie bei allen anderen Molekülen als Resonanzfrequenz des Quentrec-Bezot-Terms bezeichnen. Sie ist zusammen mit der Halbwertsbreite der Lorentzkurve gleichfalls in Tabelle 15 angegeben. Das Maximum des

Quentrec-Bezot-Terms und auch der Meßkurve ist demgegenüber zu höheren Frequenzen verschoben und liegt bei etwa 57 cm^{-1} .

Darüberhinaus findet man im Spektrum eine mit $\Delta S_L/S_A \approx 0,02$ starke Resonanzlinie bei $245,5\text{ cm}^{-1}$, der deutlich eine schwächere bei etwa 209 cm^{-1} vorgelagert ist. Beide Linien lassen sich im Gegensatz zur Inversion sehr gut durch Lorentzkurven approximieren.

N-Methyldiphenylamin

Wie bereits in Teil b) dieses Kapitels erwähnt, findet man im FIR-Spektrum dieses Moleküls neben der Inversion zwei weitere

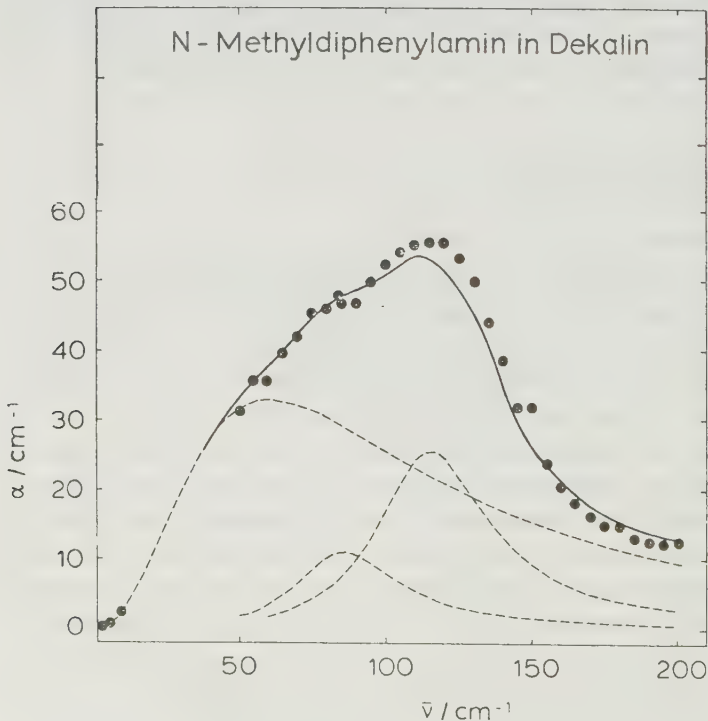


Abb. 25: FIR-Spektrum von N-Methyldiphenylamin in Dekalin

Tabelle 15: Amine mit mehreren Ringen
Parameter der FIR-Spektren

	$\bar{\nu}_0/\text{cm}^{-1}$	Γ	$\Delta S_L/S_A$
Triphenylamin			
$\tau_D = 0,236 \text{ ps}$	38	1,7	0,668
$\tau_J = 0,082 \text{ ps}$	D 209	0,14	0,006
$\tau_M = 0,042 \text{ ps}$	245,5	0,042	0,019
N-Methyldiphenylamin			
	50	1,90	0,210
	H 85	0,5	0,015
	115	0,4	0,021
	60	1,94	0,214
	C 85	0,48	0,008
	121	0,43	0,018
	60,7	1,94	0,232
	D 85	0,45	0,015
	120	0,35	0,021
Mittel-	57 $\pm$ 6	1,93 $\pm$ 0,02	0,219 $\pm$ 0,011
wert	85 $\pm$ 5	0,48 $\pm$ 0,03	0,013 $\pm$ 0,004
	118,7 $\pm$ 3,2	0,39 $\pm$ 0,04	0,020 $\pm$ 0,002
Diphenylamin			
	H 60	2,15	0,292
	C 65	2,6	0,298
	D 70	2,6	0,281
Mittel-	65 $\pm$ 5	2,45 $\pm$ 0,26	0,274 $\pm$ 0,017
wert			
Dicyclohexylamin			
	63	1,5	0,069
	H 176	0,22	0,007
	90	2,4	0,063
	C 173	0,19	0,003
	95	2,3	0,079
	D 175	0,25	0,005
Mittel-	83 $\pm$ 17	2,1 $\pm$ 0,5	0,070 $\pm$ 0,008
wert	174,6 $\pm$ 1,5	0,22 $\pm$ 0,03	0,005 $\pm$ 0,002

Resonanzlinien, so daß der Absorptionsverlauf ähnlich dem bei den Dimethylaminen ist. (vgl. Abb. 25 und 23). Hier wie dort überlappen sich die drei Linien sehr stark, so daß die Inversionslinie nur durch die rechnerische Anpassung bestimmt werden kann. Die beiden Resonanzen sind hier mit 30 cm^{-1} stärker aufgespalten als bei den Dimethylaminen (23 cm^{-1}).

Diphenylamin

Wie aus Tabelle 2 hervorgeht, ist ein größerer Teil der gesamten Dispersionsstufe dieses Moleküls durch Messungen bis 200 cm^{-1} noch nicht erfaßt (vgl. S_A und S_{opt}^*). Eine Abschätzung des FIR-Anteiles ist damit leider nicht möglich. Allerdings weist ein deutlicher Anstieg der Absorptionswerte ab etwa 150 cm^{-1} auf weitere starke Absorptionslinien bei höheren Frequenzen hin, deren langwellige Flanke jedoch nur im Ansatz durch Meßpunkte belegt ist. Daher sind in Tabelle 15 lediglich die Daten der Inversionslinie aufgeführt, die mit ausreichender Genauigkeit bestimmt werden konnten, da die abfallende Flanke über einen größeren Wellenzahlenbereich ungestört zu messen ist.

Dicyclohexylamin

Innerhalb des Meßbereiches liegen zwei Absorptionslinien, die durch Lorentzkurven beschrieben werden. Wie ein Vergleich der so gefundenen Resonanzfrequenzen in den drei Lösungsmitteln zeigt, kann die niederfrequente Linie aber nur sehr ungenau bestimmt werden. Besonders die Werte in Heptan weichen stärker ab. Einmal ist die Resonanzfrequenz erheblich niedriger als in den beiden andern Lösungsmitteln. Dazu kommt, daß die Halbwertsbreite für diese Frequenzlage mit $\Gamma = 1,5$ ungewöhnlich klein ist. Bereits die Meßkurven des Fourierspektrometers zeigen einen auffälligen Abfall der Absorption im Bereich von 100 cm^{-1} , der in Cyclohexan und Dekalin nicht beobachtet wird (s. Abb. 26). Werden die beiden langwelligen Mikrowellengebiete abgezogen, ergibt sich der steile Abfall in der α -Darstellung, der nur durch eine solch schmale Linie erfaßt werden kann. Demgegenüber stimmt

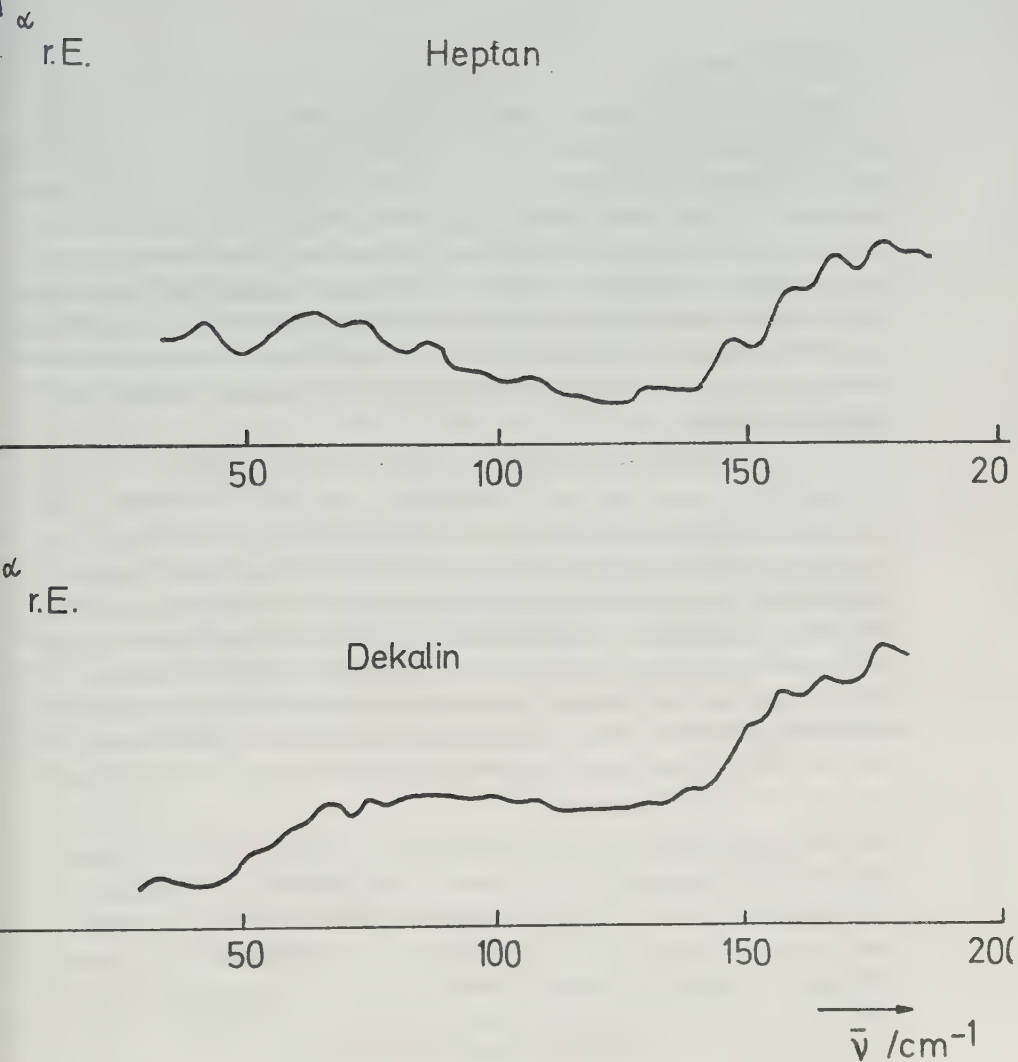


Abb. 26: Ausschnitt von Meßprotokollen von Dicyclohexylamin in Heptan und Dekalin (r.E.: relative Einheiten)

die zweite Resonanzlinie in allen drei Lösungsmitteln überein. Sie liegt bei 175 cm^{-1} und trägt mit $\Delta S_L/S_A = 0,005$ nur sehr wenig zur Gesamtdispersion bei.

D Zusammenfassung

Die dielektrische Absorption von vierzehn Aminen wird in drei aliphatischen Lösungsmitteln bei 20°C über einen Frequenzbereich von drei Dekaden (zwischen 0,1 und 200 cm^{-1}) gemessen. Dazu werden neun verschiedene Apparaturen benutzt, von denen diejenige bei 4mm Wellenlänge neu aufgebaut worden ist. Aus Messungen an bis zu sechs verschiedenen Konzentrationen - die Stoffmengenkonzentration x beträgt maximal 2,8 Molprozent - wird der spezifische Absorptionswert $\Delta\epsilon''/x$ auf unendlich hohe Verdünnung extrapoliert. Ebenso wird die Höhe der Dispersionsstufe nach der optischen Methode bestimmt.

Zur analytischen Beschreibung des experimentell gefundenen Kurvenverlaufes wird der Mori-Formalismus herangezogen. Dabei läßt sich das Gebiet der Dipolabsorption im Mikrowellenbereich meist durch zwei Debye- und eine Lorentzkurve beschreiben. Dazu müssen allerdings auch die Spektrallinien im unteren Bereich des FIR-Gebietes (meist bis zu 200 cm^{-1}) in ihrer Frequenzlage und ihrem relativen Beitrag zur Gesamtdispersionsstufe erfaßt werden. Erst damit kann man das dritte, hochfrequente Gebiet der Dipolabsorption in seinen Parametern mit einiger Sicherheit festlegen. Dabei wird besonders auf die Bedeutung der Meßpunkte auch unterhalb von 30 cm^{-1} hingewiesen.

Von der gemessenen optischen Dispersionsstufe wird der Anteil subtrahiert, der auf die Deformationspolarisation zurückzuführen ist, so weit ihn die FIR-Messungen erfassen. Der so gewonnene Wert wird mit dem aus der Analyse der Dipolabsorption verglichen. Weitgehende Übereinstimmung innerhalb der Fehlergrenzen zeigt, daß der Frequenzbereich der Orientierungspolarisation jetzt vollständig durch die Absorptionsmessungen erfaßt worden ist.

Am Beispiel von Anilin wird die Notwendigkeit, die Dipolabsorption in drei Gebiete aufzuteilen, unter Variation der Analyseparameter und Berücksichtigung von Trägheitskräften diskutiert und bestätigt.

Anschließend wird gezeigt, wie den drei Absorptionsgebieten der monozyklischen Verbindungen eine molekülfeste und eine bewegliche Momentkomponente zuzuordnen sind. Mit Hilfe des empirischen Zu-

sammenhanges zwischen Debye-Relaxationszeit und effektivem Molekülradius von Hufnagel und weiteren der Literatur entnommenen Daten zur Molekülstruktur wird diese Zuordnung überprüft. Weiter werden Werte für die Bindungs- und Mesomermomente berechnet und die Größe der Valenzwinkel an der NH_2 -Gruppe abgeschätzt.

Bei aromatischen Aminen gehören danach zur beweglichen Gruppe zwei Absorptionsgebiete. Sie orientiert sich daher nicht nur mit einem durch mesomere Wechselwirkung ermöglichten schnellen Inversionsmechanismus, sondern bei einer Anzahl von Molekülen liegen Orientierungen mit größerer Zeitkonstante vor, was ebenfalls diskutiert wird. Bei den aliphatischen Aminen verursacht eher eine langsamere Rotation der Gruppe die Orientierung der beweglichen Komponente.

Bei Triphenylamin werden jetzt zwei Absorptionsgebiete festgestellt. Davon wird das kleinere langwellige mit einer Orientierung des Mesomermomentes in Zusammenhang gebracht, die aufgrund unregelmäßiger Stöße mit Nachbarmolekülen durch Verdrehung der Ringebenen gegeneinander entsteht. Für das stärkere kurzwellige Gebiet wird die Inversion längs der Symmetrieachse der NC_3 -Bindungspyramide diskutiert. Dasselbe gilt für N-Methyldiphenylamin, das außerdem ein zusätzliches niederfrequentes Absorptionsgebiet besitzt.

Durch Vergleich der Relaxationszeiten mit der von starren Molekülen ähnlicher räumlicher Ausdehnung kann damit N-Methyldiphenylamin eine molekülfeste Momentkomponente in der NCC-Ebene zugeschrieben werden.

Bei Diphenylamin ergibt sich für das mittlere Absorptionsgebiet hingegen nur ein kleiner Gewichtsanteil. Die Aussagen über die bewegliche Momentkomponente sind daher hier nicht so sicher.

Das aliphatische Dicyclohexylamin erweist sich als weitgehend starres Molekül. Nur ein sehr kleiner Teil des Gesamtmomentes führt bei seiner Orientierung zur Absorption bei Submillimeterwellen. Dazu könnten u.a. molekülinterne Drehungen beitragen, die ein Umkippen der NC_2 -Ebene bewirken.

Literaturverzeichnis

- 1) G. Krauss Diplomarbeit, Mainz (1967)
- 2) C.C. Meloehe, W.G. Fredrick Journ. Amer. Chem. Soc. 54, 3264 (1932)
- 3) H. Kilp Journ. Physcs E 10, 985 (1977)
- 4) H. Geib Diplomarbeit, Mainz (1980)
- 5) R. Delker Diplomarbeit, Mainz (1976)
- 6) E. Fischer Naturwiss. vorl. Mitt. 33, 368 (1946)
- 7) M. Stockhausen Diplomarbeit, Mainz (1960)
- 8) R.S. Ohl, P.P. Budenstein, C.H. Burrus Rev. Scien. Instr. 30,9, 765-774 (1959)
- 9) P. Ries Diplomarbeit, Mainz (1979)
- 10) A. Camacho-Beltrán Dissertation, Mainz (1977)
- 11) J.K. Eloranta Z.f. Naturforsch. 27a, 1652-1662 (1972) und 28a, 82-88 (1973)
- 12) D. Grubner, P. Jiru, M. Rálek Molekularsiebe, VEB Deutscher Verlag der Wissensch. Berlin (1968)
- 13) P. Debye Polare Molekeln, Hirzel Leipzig (1929)
- 14) C.J.F. Böttcher, P. Bordewijk, Theory of Electric Polarization II, Elsevier Scien. Publ. Comp. Amsterdam, Oxford, New York, §64 (1978)
- 15) L. Onsager Journ. Amer. Chem. Soc. 58, 1486-1493 (1936)
- 16) R.H. Cole J. Chem. Phys. 42, 637 (1965)
- 17) E. Fatuzzo, P.R. Mason Proc. Phys. Soc. 90, 729 ff. (1967)
- 18) D.D. Klug, D.E. Kranbuehl, W.E. Vaughan J. Chem. Phys. 50, 3904 (1969)
- 19) R. Delker Dissertation, Mainz (1980)
- 20) C.J.F. Böttcher, P. Bordewijk, Theory of Electric Polarization II, Elsevier Scien. Publ. Comp. Amsterdam, Oxford, New York, § 76 (1978)
- 21) B. Quentrec, P. Bezot Mol. Phys. 27,4, 879-884 (1974)
- 22) H. Mori Prog. Theor. Phys. 33,3, 423-455 (1965)
- 23) Y.J. Rocard Phys. Radium 4, 247 (1933)
J.G. Powles Trans. Farad. Soc. 44, 802 (1948)
- 24) H.A. Lorentz, The Theory of Electrons, Teubner Leipzig, Note 57, 308 (1909)
- 25) H. Kramer Dissertation, Mainz (1959)

- 26) D. Ziessow On line-Rechner in der Chemie, de Gruyter, Berlin, New York (1973)
- 27) N.W. Larsen, E.L. Hansen, F.M. Nicolaisen Chem. Phys. Lett. 43,3, 584-586 (1976)
- 28) C.P. Smyth Dielectric Behavior and Structure, McGraw Hill Book Comp., New York, Toronto, London (1955)
- 29) C.A. Coulson Valence, Oxford at the Clarendon Press (1952)
- 30) Landolt-Börnstein Zahlenwerte und Funktionen, Bd. II,6 Springer, Berlin, Heidelberg, New York (1974)
- 31) A.L. McClellan Tables of Experimental Dipole Moments, W.H. Freeman & Comp., San Francisco, London (1963)
- 32) U. Eichhoff, F. Hufnagel Z. f. Nat. forsch. 20a, 630-631 (1965)
- 33) F. Hufnagel Z. f. Nat. forsch. 25a, 1143-1150 (1970)
- 34) K. Higasi, C.P. Smyth J. Am. Chem. Soc. 82, 4759 (1960)
- 35) R. Delker, G. Klages Z. f. Nat.forsch. 36a, 611-621 (1981)
- 36) E. Fischer Z. f. Nat. forsch. 4a, 707-719 (1949)
- 37) E. Fischer Naturwiss. kurze Orig. Mitt. 7, 153 (1956)
- 38) E. Fischer, M. Ergun Z. f. Nat.forsch. 12a, 241-247 (1957)
- 39) G. Klages, F. Hufnagel, H. Kramer Arch. Scien. 12, 14-19 (1959)
- 40) H. Kramer Z. f. Nat.forsch 15a, 66-73 (1960)
- 41) E. Di Carlo, C.P. Smyth J. Am. Chem. Soc. 84, 3638-3640 (1962)
- 42) P. Knobloch, M. Stockhausen Angew. Chemie 76,4, 186 (1964)
- 43) M. Stockhausen, Z. f. Nat.forsch. 19a, 1317-1323 (1964)
- 44) G. Klages, P. Knobloch Z. f. Natforsch. 20a,4 580-587 (1964)
- 45) P. Knobloch Ber. Bunsenges. 69,4 296-301 (1965)
- 46) G. Klages, G. Krauss Z. f. Nat.forsch. 26a,8 1272-1281 (1971)
- 47) R.A. Kydd, P.J. Krüger J. Chem. Phys. 62,2 827 (1978)

A N H A N G A

Meßwerte

Die mit * bezeichneten Werte sind der Arbeit von Eloranta ¹¹⁾ entnommen.

$$\Delta \epsilon_s / x = 1,991 \pm 0,017$$

$$\Delta n_D^2 / x = 0,398 \pm 0,022$$

λ / cm	$\Delta \epsilon$ %	$\Delta \epsilon$ %	$\bar{\nu}$ / cm ⁻¹	$\Delta \epsilon$ %
9,944	0,0707	1,983	145	0,0702
3,029	0,2337		150	0,0736
1,537	0,3740		155	0,0707
0,854	0,4610		160	0,0705
0,442	0,4467		165	0,0689
0,214	0,4090	1,054	170	0,0691
0,113	0,3525		175	0,0698
0,0337	0,3168		180	0,0716
0,0119	0,1626		185	0,0725
			190	0,0721
			195	0,0717
			200	0,0728
			205	—
50	0,2720		210	0,1063
55	0,2596		215	0,1217
60	0,2491		220	0,2187
65	0,2330		225	0,2938
70	0,2082		230	0,1883
75	0,1854		235	0,1379
80	0,1740		240	0,135
85	0,1626		245	0,1426
90	0,1521		250	0,1540
95	0,1341			
100	0,1255			
105	0,1151			
110	0,1084			
115	0,1017			
120	0,0941			
125	0,0870			
130	0,0814			
135	0,0798			
140	0,0789			

Anilin in Cyclohexan

$$\Delta \varepsilon_s / x = 2,773 \pm 0,089$$

$$\Delta n_D^2 / x = 0,387 \pm 0,011$$

λ / cm	$\Delta \varepsilon' / x$	$\Delta \varepsilon'' / x$	$\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$	$\Delta \varepsilon' / x$
9,942	0,1549	2,600	145	0,1158
3,029	0,4170		150	0,1118
1,537	0,5887		155	0,1087
0,854	0,6245		160	0,1062
0,443	0,6069		165	0,1021
0,218	0,5422		170	0,1012
0,116	0,4662		175	0,1010
0,0337	0,4247		180	0,1002
0,0119	0,2368		185	0,1019
			190	0,1076
			195	0,1079
			200	0,1173
			205	—
50	0,3845		210	0,1384
55	0,3810		215	0,1581
60	0,3467		220	0,2340
65	0,3234		225	0,3849
70	0,3043		230	0,2343
75	0,2807		235	0,1771
80	0,2580		240	0,1666
85	0,2340		245	0,1842
90	0,2273		250	0,2004
95	0,2094			
100	0,1941			
105	0,1798			
110	0,1646			
115	0,1575			
120	0,1465			
125	0,1397			
130	0,1328			
135	0,1244			
140	0,1187			

Anilin in Dekalin

$$\Delta \epsilon_s / x = 1,871 \pm 0,012$$

$$\Delta n_D^2 / x = 0,160 \pm 0,003$$

λ / cm	$\Delta \epsilon' / x$	$\Delta \epsilon'' / x$	$\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$	$\Delta \epsilon' / x$
15,157	0,1016	1,828	145	0,0781
10,451	0,1501	1,859	150	0,0758
3,030	0,3629		155	0,0741
1,538	0,3990		160	0,0717
0,854	0,3779		165	0,0700
0,442	0,3251		170	0,0705
0,213	0,3108	0,800	175	0,0704
0,111	0,2900		180	0,0707
0,0337	0,3066		185	0,0718
0,119	0,1807		190	0,0742
			195	0,0767
$\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$			200	0,0792
			205	0,0912
50	0,2820		210	0,1034
55	0,2650		215	0,1234
60	0,2470		220	0,1832
65	0,2310		225	0,3763
70	0,2200		230	0,2501
75	0,2040		235	0,1526
80	0,1880		240	0,1476
85	0,1740		245	0,1557
90	0,1580		250	0,1754
95	0,1440			
100	0,1330			
105	0,1220			
110	0,1120			
115	0,1043			
120	0,0966			
125	0,0911			
130	0,0860			
135	0,0824			
140	0,0799			

p-Toluidin in Heptan

$$\Delta \varepsilon_s / x = 1,586 \pm 0,013$$

$$\Delta n_D^2 / x = 0,467 \pm 0,007$$

λ / cm	$\Delta \varepsilon' / x$	$\Delta \varepsilon'' / x$	$\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$	$\Delta \varepsilon' / x$
15,045	0,0547	1,614	145	0,1702
9,939	0,0856	1,296	150	0,2059
3,042	0,1795		155	0,2135
1,532	0,2213		160	0,1570
0,837	0,2191		165	0,1282
0,441	0,2334		170	0,1007
0,116	0,3003		175	0,0958
0,0119	0,1210		180	0,0927
$\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$			185	0,0851
			190	0,0916
50	0,2076		195	0,0963
55	0,1994		200	0,0729
60	0,1814			
65	0,1604			
70	0,1399			
75	0,1374			
80	0,1307			
85	0,1190			
90	0,1132			
95	0,1060			
100	0,0909			
105	0,0913			
110	0,0919			
115	0,0913			
120	0,0898			
125	0,0930			
130	0,0993			
135	0,1109			
140	0,1298			

p-Toluidin in Cyclohexan

$$\Delta \epsilon_s / x = 2,032 \pm 0,035$$

$$\Delta n_D^2 / x = 0,412 \pm 0,012$$

λ / cm	$\Delta \epsilon' / x$	$\Delta \epsilon'' / x$	$\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$	$\Delta \epsilon' / x$
15,045	0,0992	2,092	145	0,2160
9,939	0,1506	2,235	150	0,2954
3,042	0,3021		155	0,3225
1,532	0,2973		160	0,2455
0,837	0,2904		165	0,1845
0,441	0,3134		170	0,1791
0,116	0,4115		175	0,1257
0,0119	0,1796		180	0,1201
			185	0,1171
			190	0,1162
			195	0,1180
			200	0,1150
$\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$				
50	0,2935			
55	0,2871			
60	0,2803			
65	0,2582			
70	0,2277			
75	0,2089			
80	0,1959			
85	0,1733			
90	0,1579			
95	0,1441			
100	0,1388			
105	0,1338			
110	0,1278			
115	0,1231			
120	0,1227			
125	0,1229			
130	0,1248			
135	0,1460			
140	0,1407			

p-Toluidin in Dekalin

$$\Delta \epsilon_s / x = 1,447 \pm 0,016$$

$$\Delta n_D^2 / x = 0,229 \pm 0,003$$

λ / cm	$\Delta \epsilon' / x$	$\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$	$\Delta \epsilon' / x$
33,110	0,0561*	145	0,1115
14,785	0,1120*	150	0,1425
9,998	0,1534*	155	0,1921
3,133	0,1876*	160	0,1817
1,383	0,1613*	165	0,1469
0,832	0,1553*	170	0,1426
0,395	0,1924*	175	0,0883
0,222	0,2635*	180	0,0839
0,116	0,3040	185	0,0837
0,0119	0,1302	190	0,0849
		195	0,0884
		200	0,0862
$\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$			
50	0,2116		
55	0,1917		
60	0,1813		
65	0,1648		
70	0,1559		
75	0,1488		
80	0,1395		
85	0,1295		
90	0,1203		
95	0,1127		
100	0,1211		
105	0,1005		
110	0,0960		
115	0,0816		
120	0,0776		
125	0,0768		
130	0,0805		
135	0,0875		
140	0,0844		

Mesidin in Heptan

$$\Delta \varepsilon_s / x = 1,827 \pm 0,056$$

$$\Delta n_D^2 / x = 0,457 \pm 0,006$$

λ / cm	$\Delta \varepsilon' / x$	$\Delta \varepsilon'' / x$	$\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$	$\Delta \varepsilon' / x$
9,937	0,1932	1,828	145	0,0702
3,027	0,3711		150	0,0764
1,537	0,3133		155	0,0841
0,854	0,2526		160	0,0949
0,443	0,2407		165	0,1323
0,116	0,2406		170	0,1865
0,0337	0,2390		175	0,3195
0,0119	0,1114		180	0,4686
			185	0,4675
			190	0,2590
			195	0,1838
			200	0,1529
			205	0,1396
			210	0,1396
			215	0,1429
			220	0,1529
$\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$				
50	0,2162			
55	0,1993			
60	0,1835			
65	0,1669			
70	0,1485			
75	0,1340			
80	0,1244			
85	0,1114			
90	0,1024			
95	0,0945			
100	0,0895			
105	0,0857			
110	0,0832			
115	0,0833			
120	0,0815			
125	0,0811			
130	0,0786			
135	0,0755			
140	0,0722			

Mesidin in Cyclohexan

$$\Delta\epsilon_s/x = 2,363 \pm 0,019$$

$$\Delta n_D^2/x = 0,442 \pm 0,014$$

λ/cm	$\Delta\epsilon'/x$	$\Delta\epsilon''/x$	$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$\Delta\epsilon''/x$
9,937	0,3549	2,138	145	0,1007
3,029	0,4367		150	0,1017
1,537	0,3351		155	0,1055
0,854	0,2679		160	0,1215
0,441	0,2659		165	0,1439
0,116	0,3221		170	0,1938
0,0337	0,3239		175	0,3280
0,0119	0,1520		180	0,5607
			185	0,4845
$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$			190	0,2791
			195	0,1967
50	0,2459		200	0,1608
55	0,2296		205	0,1525
60	0,2158		210	0,1474
65	0,2018		215	0,1541
70	0,1899		220	0,1592
75	0,1732			
80	0,1557			
85	0,1505			
90	0,1463			
95	0,1363			
100	0,1260			
105	0,1193			
110	0,1183			
115	0,1132			
120	0,1134			
125	0,1150			
130	0,1141			
135	0,1102			
140	0,1049			

Mesidin in Dekalin

$$\Delta \epsilon_s / x = 1,625 \pm 0,032$$

$$\Delta n_D^2 / x = 0,169 \pm 0,001$$

λ / cm	$\Delta \epsilon' / x$	$\Delta \epsilon'' / x$	$\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$	$\Delta \epsilon' / x$
14,998	0,2717	1,438	145	0,0766
9,938	0,3219	1,266	150	0,0915
3,028	0,2290		155	0,0829
1,536	0,1688		160	0,0874
0,854	0,1446		165	0,0975
0,442	0,1730		170	0,1288
0,211	0,2393		175	0,2016
0,116	0,2973		180	0,3331
0,0337	0,2273		185	0,3408
0,0119	0,1194		190	0,2633
			195	0,1802
			200	0,1494
			205	0,1295
			210	0,1213
			215	0,1196
			220	0,1235
$\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$				
50	0,1814			
55	0,1651			
60	0,1544			
65	0,1468			
70	0,1377			
75	0,1328			
80	0,1248			
85	0,1173			
90	0,1088			
95	0,1004			
100	0,0968			
105	0,0907			
110	0,0865			
115	0,0832			
120	0,0829			
125	0,0833			
130	0,0849			
135	0,0816			
140	0,0815			

Trichloranilin in Dekalin

$$\Delta \epsilon_s / x = 2,582 \pm 0,036$$

$$\Delta n_D^2 / x = 0,334 \pm 0,028$$

λ / cm	$\Delta \epsilon' / x$	$\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$	$\Delta \epsilon' / x$
15,031	0,5811	145	0,5656
9,998	0,6948	150	0,5751
3,042	0,4776	155	0,5169
1,537	0,2614	160	0,4322
0,835	0,1924	165	0,3687
0,441	0,1550	170	0,3045
0,116	0,1066	175	0,2958
0,0119	0,1816	180	0,2196
$\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$		185	0,1981
		190	0,1876
50	0,0939	195	0,1504
55	0,0853	200	0,1322
60	0,1153	205	0,1290
65	0,1238	210	0,1057
70	0,1337	215	0,0945
75	0,1558	220	0,0873
80	0,1713	225	0,0827
85	0,1612	230	0,0795
90	0,2069	235	0,0778
95	0,2437	240	0,0771
100	0,2808	245	0,0776
105	0,3338	250	0,0799
110	0,3697	255	0,0818
115	0,3536		
120	0,4302		
125	0,4630		
130	0,5108		
135	0,5533		
140	0,5858		

Cyclohexylamin in Heptan

$$\Delta \epsilon_s / x = 1,328 \pm 0,015$$

$$\Delta n_D^2 / x = 0,151 \pm 0,002$$

λ / cm	$\Delta \epsilon' / x$	$\Delta \epsilon'' / x$	$\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$	$\Delta \epsilon' / x$
9,954	0,0493	1,314	145	0,1347
3,031	0,1739		150	0,1442
1,538	0,2993		155	0,1562
0,854	0,4201		160	0,1698
0,442	0,5093		165	0,1810
0,214	0,4116	0,596	170	0,1855
0,111	0,2759		175	0,1796
0,0337	0,1190		180	0,1768
0,0119	0,0978		185	0,1827
$\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$			190	0,2083
50	0,1068		195	0,2490
55	0,1100		200	0,3149
60	0,1022		205	0,3713
65	0,0941		210	0,3718
70	0,0920		215	0,3675
75	0,0923		220	0,3386
80	0,0938		225	0,2909
85	0,0960		230	0,2610
90	0,0979		235	0,2393
95	0,1024		240	0,2315
100	0,0999		245	0,2076
105	0,0975		250	0,1439
110	0,1027		255	0,1000
115	0,1064		260	0,0685
120	0,1135		265	0,0503
125	0,1149		270	0,0398
130	0,1181		275	0,0354
135	0,1242		280	0,0337
140	0,1277		285	0,0314
			290	0,0276
			295	0,0243
			300	0,0237

Cyclohexylamin in Cyclohexan

$$\Delta \varepsilon_s / x = 1,781 \pm 0,097$$

$$\Delta n_D^2 / x = 0,107 \pm 0,008$$

λ / cm	$\Delta \varepsilon' / x$	$\Delta \varepsilon'' / x$	$\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$	$\Delta \varepsilon' / x$
9,942	0,0993	1,744	145	0,1681
3,029	0,2673		150	0,1733
1,537	0,4435		155	0,1907
0,854	0,6368		160	0,2102
0,443	0,7240		165	0,2355
0,213	0,5500	0,602	170	0,2435
0,116	0,3672		175	0,2388
0,0337	0,1670		180	0,2396
0,0119	0,0871		185	0,2557
			190	0,2941
$\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$			195	0,3310
50	0,1192		200	0,3784
55	0,1059		205	0,4180
60	0,1034		210	0,4374
65	0,0939		215	0,4484
70	0,0877		220	0,4184
75	0,0857		225	0,3479
80	0,0877		230	0,3137
85	0,0865		235	0,3026
90	0,0892		240	0,3368
95	0,0921		245	0,2898
100	0,0961		250	0,2008
105	0,1032		255	0,1301
110	0,1075		260	0,0932
115	0,1131		265	0,0708
120	0,1185		270	0,0565
125	0,1278		275	0,0433
130	0,1396		280	0,0361
135	0,1483		285	0,0318
140	0,1555		290	0,0284
			295	0,0265
			300	0,0227

Cyclohexylamin in Dekalin

$$\Delta \epsilon_s / x = 1,224 \pm 0,061$$

$$\Delta n_D^2 / x = -0,062 \pm 0,002$$

λ / cm	$\Delta \epsilon' / x$	$\Delta \epsilon'' / x$	$\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$	$\Delta \epsilon' / x$
33,291	0,0267	1,232	145	0,1156
15,017	0,0621	1,017	150	0,1210
9,939	0,0988	1,211	155	0,1237
3,028	0,2515		160	0,1329
1,538	0,3826		165	0,1467
0,854	0,4400		170	0,1566
0,443	0,4652		175	0,1556
0,213	0,3328	0,118	180	0,1546
0,111	0,2120		185	0,1591
0,0337	0,1138		190	0,1742
0,0119	0,0677		195	0,1999
$\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$			200	0,2301
50	0,0946		205	0,2582
55	0,0872		210	0,2777
60	0,0832		215	0,2732
65	0,0858		220	0,2555
70	0,1015		225	0,2271
75	0,0763		230	0,2010
80	0,0697		235	0,1860
85	0,0726		240	0,2021
90	0,0709		245	0,1813
95	0,0703		250	0,1233
100	0,0700		255	0,0857
105	0,0736		260	0,0665
110	0,0760		265	0,0482
115	0,0806		270	0,0385
120	0,0635		275	0,0331
125	0,0657		280	0,0295
130	0,0892		285	0,0270
135	0,0962		290	0,0236
140	0,1043		295	0,0234
			300	0,0236

Benzylamin in Heptan

$$\Delta \epsilon_s / x = 1,361 \pm 0,038$$

$$\Delta n_D^2 / x = 0,225 \pm 0,010$$

λ / cm	$\Delta \epsilon' / x$	$\Delta \epsilon'' / x$	$\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$	$\Delta \epsilon' / x$
9,948	0,0579	1,442	155	0,1745
3,031	0,1714		160	0,1951
1,537	0,2923		165	0,2143
0,854	0,4153		170	0,2122
0,432	0,4198		175	0,2067
0,215	0,3628		180	0,1987
0,113	0,2646		185	0,2012
0,0337	0,1608		190	0,2026
0,0119	0,0896		195	0,2171
			200	0,2402
$\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$			205	0,2585
50	0,1355		210	0,2850
55	0,1198		215	0,3076
60	0,1124		220	0,3380
65	0,1201		225	0,3541
70	0,0978		230	0,3709
75	0,0874		235	0,3645
80	0,0893		240	0,3452
85	0,0096		245	0,2973
90	0,0621		250	0,2366
95	0,0840		255	0,1962
100	0,0772		260	0,1627
105	0,0652		265	0,1353
110	0,0892		270	0,1225
115	0,0934		275	0,1135
120	0,0972		280	0,1056
125	0,0874		285	0,1033
130	0,1002		290	0,0962
135	0,1092		295	0,0901
140	0,1193		300	0,0818
145	0,1414		305	0,0652
150	0,1597		310	0,0637
			315	0,0563
			320	0,0468

Benzylamin in Cyclohexan

$$\Delta \epsilon_s / x = 1,917 \pm 0,010$$

$$\Delta n_D^2 / x = 0,363 \pm 0,021$$

λ / cm	$\Delta \epsilon' / x$	$\Delta \epsilon'' / x$	$\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$	$\Delta \epsilon' / x$
9,937	0,0943	1,986	155	0,2296
3,045	0,2790		160	0,2616
1,527	0,4515		165	0,2729
0,854	0,5603		170	0,2858
0,221	0,4416	0,973	175	0,2708
0,443	0,6212		180	0,2603
0,116	0,3286		185	0,2546
0,0337	0,2150		190	0,2520
0,0119	0,1269		195	0,2612
			200	0,2742
$\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$			205	0,2935
50	0,1757		210	0,3178
55	0,1838		215	0,3538
60	0,1713		220	0,4195
65	0,1496		225	0,4590
70	0,1375		230	0,4462
75	0,1283		235	0,4623
80	0,1281		240	0,4916
85	0,1240		245	0,3888
90	0,1204		250	0,3171
95	0,1235		255	0,2477
100	0,1263		260	0,2105
105	0,1262		265	0,1807
110	0,1252		270	0,1665
115	0,1283		275	0,1540
120	0,1323		280	0,1503
125	0,1382		285	0,1457
130	0,1464		290	0,1421
135	0,1571		295	0,1336
140	0,1638		300	0,1198
145	0,1803		305	0,1062
150	0,2030		310	0,0967
			315	0,0898
			320	0,0835

Benzylamin in Dekalin

$$\Delta \varepsilon_s / x = 1,294 \pm 0,055$$

$$\Delta n_D^2 / x = 0,096 \pm 0,005$$

λ / cm	$\Delta \varepsilon' / x$	$\Delta \varepsilon'' / x$	$\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$	$\Delta \varepsilon'' / x$
14,829	0,1105	1,485	155	0,1617
10,006	0,1657	1,521	160	0,1821
3,031	0,3087		165	0,1953
1,538	0,3676		170	0,1950
0,846	0,3813		175	0,1894
0,442	0,3574		180	0,1837
0,213	0,2817	0,0519	185	0,1794
0,111	0,1778		190	0,1762
0,0337	0,1472		195	0,1778
0,0119	0,0914		200	0,1857
$\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$			205	0,2058
50	0,1216		210	0,2290
55	0,1146		215	0,2490
60	0,1113		220	0,2763
65	0,1029		225	0,2959
70	0,0904		230	0,3153
75	0,0943		235	0,3207
80	0,0971		240	0,3095
85	0,0933		245	0,2631
90	0,0886		250	0,2191
95	0,0895		255	0,1666
100	0,0870		260	0,1390
105	0,0871		265	0,1191
110	0,0863		270	0,1076
115	0,0905		275	0,0995
120	0,0875		280	0,0966
125	0,0900		285	0,0923
130	0,0932		290	0,0863
135	0,0990		295	0,0752
140	0,1109		300	0,0672
145	0,1236		305	0,0625
150	0,1362		310	0,0597
			315	0,0581
			320	0,0569

Aminomethylcyclohexan in Heptan

$$\Delta \epsilon_s / x = 1,450 \pm 0,001$$

$$\Delta n_D^2 / x = 0,173 \pm 0,004$$

λ / cm	$\Delta \epsilon' / x$	$\Delta \epsilon / x$	$\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$	$\Delta \epsilon' / x$
10,015	0,0622	1,396	145	0,2010
3,016	0,1724		150	0,1910
1,536	0,2661		155	0,1660
0,837	0,3490		160	0,1500
0,442	0,4252		165	0,1440
0,213	0,3633	0,577	170	0,1480
0,112	0,2702		175	0,1560
0,0337	0,1333		180	0,1710
0,0119	0,1067		185	0,1950
			190	0,2140
$\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$			195	0,2320
50	0,1120		200	0,2450
55	0,1050		205	0,2530
60	0,1130		210	0,2530
65	0,1140		215	0,2460
70	0,1130		220	0,2220
75	0,1040		225	0,2030
80	0,1180		230	0,1970
85	0,1160		235	0,1980
90	0,1320		240	0,1950
95	0,1390		245	0,1920
100	0,1320		250	0,1750
105	0,1420		255	0,1440
110	0,1420		260	0,1168
115	0,1510		265	0,0890
120	0,1530		270	0,0694
125	0,1580		275	0,0590
130	0,1720		280	0,0489
135	0,1760		285	0,0431
140	0,1950		290	0,0364
			295	0,0325
			300	0,0326

Aminomethylcyclohexan in Cyclohexan

$$\Delta \epsilon_s / x = 1,925 \pm 0,004$$

$$\Delta n_D^2 / x = 0,116 \pm 0,003$$

λ / cm	$\Delta \epsilon' / x$	$\Delta \epsilon'' / x$	$\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$	$\Delta \epsilon' / x$
9,942	0,0988	1,753	145	0,3001
3,030	0,2493		150	0,2903
1,537	0,4106		155	0,2610
0,854	0,5384		160	0,2238
0,442	0,5235		165	0,2110
0,219	0,3865	0,742	170	0,2092
0,116	0,3168		175	0,2188
0,0337	0,1818		180	0,2383
0,0119	0,1631		185	0,2609
			190	0,2944
$\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$			195	0,3190
50	0,1467		200	0,3377
55	0,1358		205	0,3505
60	0,1338		210	0,3469
65	0,1307		215	0,3365
70	0,1280		220	0,3077
75	0,1387		225	0,2809
80	0,1492		230	0,2724
85	0,1574		235	0,2710
90	0,1633		240	0,2888
95	0,1742		245	0,2800
100	0,1862		250	0,2537
105	0,1957		255	0,2121
110	0,2002		260	0,1639
115	0,2035		265	0,1226
120	0,2027		270	0,0964
125	0,2097		275	0,0815
130	0,2246		280	0,0661
135	0,2381		285	0,0549
140	0,2623		290	0,0473
			295	0,0437
			300	0,0391

Aminomethylcyclohexan in Dekalin

$$\Delta \epsilon_s / x = 1,341 \pm 0,043$$

$$\Delta n_D^2 / x = -0,037 \pm 0,001$$

λ / cm	$\Delta \epsilon' / x$	$\Delta \epsilon'' / x$	$\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$	$\Delta \epsilon'' / x$
33,274	0,0328	1,255	145	0,2833
15,028	0,0663	1,175	150	0,3331
9,944	0,1068	1,222	155	0,2266
3,030	0,2798		160	0,1898
1,537	0,3789		165	0,1740
0,854	0,4031		170	0,1698
0,441	0,4150		175	0,1771
0,213	0,3112	0,300	180	0,1847
0,111	0,1997		185	0,2131
0,0337	0,1350		190	0,2454
0,0119	0,1223		195	0,2990
$\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$			200	0,3481
			205	0,4003
50	0,1072		210	0,3991
55	0,1009		215	0,3444
60	0,1038		220	0,2897
65	0,1029		225	0,2648
70	0,1049		230	0,2465
75	0,1073		235	0,2434
80	0,1093		240	0,2442
85	0,1194		245	0,2400
90	0,1284		250	0,2280
95	0,1426		255	0,1890
100	0,1500		260	0,1493
105	0,1572		265	0,1160
110	0,1586		270	0,0902
115	0,1611		275	0,0752
120	0,1617		280	0,0587
125	0,1626		285	0,0539
130	0,1750		290	0,0473
135	0,1896		295	0,0390
140	0,2141		300	0,0419

NN-Dimethylanilin in Heptan

$$\Delta \epsilon_s / x = 2,231 \pm 0,029$$

$$\Delta n_D^2 / x = 0,395 \pm 0,017$$

λ / cm	$\Delta \epsilon' / x$	$\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$	$\Delta \epsilon' / x$
59,480	0,0506*	145	0,0781
33,110	0,0887*	150	0,0677
15,220	0,1981*	155	0,0569
10,000	0,2863*	160	0,0473
3,02	0,6498*	165	0,0402
1,388	0,7165*	170	0,0335
0,832	0,5649*	175	0,0301
0,397	0,3221*	180	0,0292
0,237	0,2399*	185	0,0278
0,116	0,1559	190	0,0255
0,0119	0,0866	195	0,0249
		200	0,0253
		205	0,0275
		210	0,0294
$\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$			
50	0,0986		
55	0,0930		
60	0,0890		
65	0,0834		
70	0,0819		
75	0,0834		
80	0,0860		
85	0,0866		
90	0,0822		
95	0,0794		
100	0,0819		
105	0,0848		
110	0,0867		
115	0,0868		
120	0,0865		
125	0,0881		
130	0,0899		
135	0,0870		
140	0,0828		

NN-Dimethylanilin in Cyclohexan

$$\Delta \epsilon_s / x = 3,009 \pm 0,011$$

$$\Delta n_D^2 / x = 0,557 \pm 0,027$$

λ / cm	$\Delta \epsilon' / x$	$\Delta \epsilon'' / x$	$\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$	$\Delta \epsilon' / x$
15,016	0,4188	2,912	145	0,1446
9,940	0,5858	2,850	150	0,1240
3,042	1,1013		155	0,1031
1,537	0,8774		160	0,0824
0,830	0,6016		165	0,0660
0,441	0,4042		170	0,0641
0,115	0,2240		175	0,0418
0,0119	0,1419		180	0,0391
			185	0,0339
$\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$			190	0,0308
50	0,1352		195	0,0295
55	0,1446		200	0,0287
60	0,1468		205	0,0315
65	0,1473		210	0,0330
70	0,1476		215	0,0344
75	0,1466		220	0,0352
80	0,1374			
85	0,1344			
90	0,1309			
95	0,1313			
100	0,1328			
105	0,1347			
110	0,1285			
115	0,1426			
120	0,1457			
125	0,1486			
130	0,1540			
135	0,1722			
140	0,1660			

NN-Dimethylanilin in Dekalin

$$\Delta \epsilon_s / x = 2,026 \pm 0,043$$

$$\Delta n_D^2 / x = 0,155 \pm 0,017$$

λ / cm	$\Delta \epsilon' / x$	$\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$	$\Delta \epsilon' / x$
100,00	0,0809*	145	0,0963
59,48	0,1388*	150	0,0843
33,11	0,2659*	155	0,0648
15,16	0,4947*	160	0,0501
10,00	0,6321*	165	0,0413
3,02	0,6298*	170	0,0374
1,393	0,4018*	175	0,0297
0,832	0,2795*	180	0,0258
0,398	0,1959*	185	0,0237
0,238	0,1611*	190	0,0230
0,116	0,1126	195	0,0226
0,0119	0,0937	200	0,0228
		205	0,0238
$\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$		210	0,0246
50	0,0989	215	0,0255
55	0,0951	220	0,0267
60	0,0923		
65	0,0908		
70	0,0920		
75	0,1084		
80	0,0925		
85	0,0838		
90	0,0861		
95	0,0846		
100	0,0844		
105	0,0853		
110	0,0876		
115	0,0913		
120	0,0950		
125	0,0968		
130	0,1017		
135	0,1057		
140	0,0997		

NN-Dimethyl-p-toluidin in Heptan

$$\Delta \epsilon_s / x = 1,649 \pm 0,047$$

$$\Delta n_D^2 / x = 0,541 \pm 0,016$$

λ / cm	$\Delta \epsilon' / x$	$\Delta \epsilon'' / x$	$\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$	$\Delta \epsilon' / x$
15,025	0,1999	1,590	145	0,0487
9,941	0,2827	1,484	150	0,0463
3,043	0,4393		155	0,0457
1,538	0,3243		160	0,0462
0,830	0,2209		165	0,0459
0,441	0,1394		170	0,0473
0,116	0,1041		175	0,0516
0,0119	0,1289		180	0,0527
			185	0,0531
			190	0,0569
			195	0,0584
			200	0,0567
$\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$				
50	0,1147			
55	0,1191			
60	0,1201			
65	0,1220			
70	0,1229			
75	0,1263			
80	0,1275			
85	0,1313			
90	0,1373			
95	0,1450			
100	0,1471			
105	0,1504			
110	0,1495			
115	0,1278			
120	0,1062			
125	0,0850			
130	0,0706			
135	0,0603			
140	0,0539			

NN-Dimethyl-p-toluidin in Cyclohexan

$$\Delta \epsilon_s / x = 2,141 \pm 0,023$$

$$\Delta n_D^2 / x = 0,603 \pm 0,036$$

λ / cm	$\Delta \epsilon' / x$	$\Delta \epsilon'' / x$	$\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$	$\Delta \epsilon' / x$
15,025	0,3798	2,046	145	0,0535
9,941	0,4612	1,647	150	0,0452
3,043	0,4419		155	0,0432
1,538	0,2779		160	0,0498
0,830	0,1966		165	0,0472
0,441	0,1789		170	0,0466
0,116	0,1469		175	0,0477
0,0119	0,1589		180	0,0514
			185	0,0545
$\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$			190	0,0556
50	0,1490		195	0,0550
55	0,1378		200	0,0531
60	0,1392			
65	0,1443			
70	0,1447			
75	0,1499			
80	0,1579			
85	0,1589			
90	0,1632			
95	0,1671			
100	0,1748			
105	0,1905			
110	0,1978			
115	0,1853			
120	0,1435			
125	0,1106			
130	0,0874			
135	0,0698			
140	0,0586			

NN-Dimethyl-p-toluidin in Dekalin

$$\Delta \epsilon_s / x = 1,338 \pm 0,010$$

$$\Delta n_D^2 / x = 0,191 \pm 0,018$$

λ / cm	$\Delta \epsilon' / x$	$\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$	$\Delta \epsilon' / x$
59,477	0,1446*	145	0,0478
14,785	0,3682*	150	0,0432
9,998	0,3946*	155	0,0431
3,133	0,2090*	160	0,0432
1,383	0,1381*	165	0,0437
0,832	0,1149*	170	0,0448
0,398	0,1033*	175	0,0436
0,222	0,1072*	180	0,0488
0,116	0,1164	185	0,0510
0,0119	0,1264	190	0,0541
		195	0,0577
		200	0,0646

$\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$

50	0,112
55	0,1018
60	0,1103
65	0,1104
70	0,1151
75	0,1327
80	0,1252
85	0,1178
90	0,1301
95	0,1358
100	0,1435
105	0,1486
110	0,1501
115	0,1436
120	0,1224
125	0,0953
130	0,0750
135	0,0601
140	0,0495

N,N,N',N'-Tetramethyl-p-phenylen-diamin in Dekalin

$$\Delta \epsilon_s / x = 1,131 \pm 0,013$$

$$\Delta n_D^2 / x = 0,309 \pm 0,009$$

λ /cm	$\Delta \epsilon' / x$
3,020	0,0740*
1,445	0,1225*
0,840	0,1722*
0,398	0,2119*
0,217	0,2158*
0,116	0,2199
0,0337	0,2135
0,0119	0,1994

$\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$	
50	0,1698
55	0,1800
60	0,1935
65	0,2056
70	0,2008
75	0,1876
80	0,1957
85	0,1978
90	0,1969
95	0,1875
100	0,1704
105	0,1486
110	0,1251
115	0,1078
120	0,0969
125	0,0879
130	0,0848
135	0,0822
140	0,0842
145	0,0873
150	0,0902

Triphenylamin in Dekalin

$$\Delta \epsilon_s / x = 1,095 \pm 0,027$$

$$\Delta n_D^2 / x = 0,806 \pm 0,029$$

λ / cm	$\Delta \epsilon' / x$	$\Delta \epsilon'' / x$	$\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$	$\Delta \epsilon' / x$
15,225	0,0154	1,223	145	0,0067
9,940	0,0217	1,188	150	0,0061
3,043	0,0474		155	0,0060
1,537	0,0565		160	0,0064
0,836	0,0585		165	0,0055
0,441	0,0492		170	0,0055
0,116	0,0807		175	0,0059
0,0119	0,0583		180	0,0065
$\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$			185	0,0063
			190	0,0072
50	0,1508		195	0,0106
55	0,1331		200	0,0149
60	0,1151		205	0,0174
65	0,1062		210	0,0183
70	0,0915		215	0,0179
75	0,0804		220	0,0174
80	0,0659		225	0,0185
85	0,0507		230	0,0189
90	0,0422		235	0,0370
95	0,0400		240	0,0773
100	0,0223		245	0,1492
105	0,0194		250	0,0954
110	0,0180		255	0,0402
115	0,0160		260	0,0171
120	0,0138		265	0,0121
125	0,0131		270	0,0096
130	0,0092		275	0,0095
135	0,0087			
140	0,0076			

N-Methyl-diphenylamin in Heptan

$$\Delta \epsilon_s / x = 1,821 \pm 0,026$$

$$\Delta n_D^2 / x = 0,852 \pm 0,007$$

λ / cm	$\Delta \epsilon' / x$	$\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$	$\Delta \epsilon' / x$
59,704	0,0174*	145	0,0454
14,723	0,0698*	150	0,0335
10,000	0,0978*	155	0,0280
3,020	0,2606*	160	0,0246
1,419	0,3070*	165	0,0220
0,826	0,3020*	170	0,0193
0,398	0,2858*	175	0,0188
0,221	0,2489*	180	0,0168
0,116	0,1930	185	0,0162
0,0119	0,1171	190	0,0163
		195	0,0164
$\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$		200	0,0167
50	0,1384		
55	0,1258		
60	0,1384		
65	0,1335		
70	0,1273		
75	0,1223		
80	0,1185		
85	0,1115		
90	0,1118		
95	0,1087		
100	0,1051		
105	0,1016		
110	0,0973		
115	0,0931		
120	0,0820		
125	0,0746		
130	0,0671		
135	0,0565		
140	0,0471		

N-Methyl-diphenylamin in Cyclohexan

$$\Delta \epsilon_s / x = 2,602 \pm 0,064$$

$$\Delta n_D^2 / x = 1,069 \pm 0,068$$

λ / cm	$\Delta \epsilon' / x$	$\Delta \epsilon / x$	$\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$	$\Delta \epsilon' / x$
15,049	0,1365	2,731	145	0,0845
10,031	0,2317	2,437	150	0,0767
3,042	0,4328		155	0,0701
1,538	0,4165		160	0,0653
0,830	0,4116		165	0,0617
0,440	0,3535		170	0,0583
0,116	0,2868		175	0,0560
0,0119	0,1853		180	0,0540
			185	0,0530
			190	0,0531
			195	0,0544
			200	0,0565
$\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$				
50	0,3131			
55	0,2804			
60	0,2648			
65	0,2467			
70	0,2376			
75	0,2180			
80	0,1999			
85	0,1705			
90	0,1689			
95	0,1660			
100	0,1630			
105	0,1604			
110	0,1551			
115	0,1501			
120	0,1412			
125	0,1322			
130	0,1205			
135	0,1069			
140	0,0959			

N-Methyl-diphenylamin in Dekalin

$$\Delta \epsilon_s / x = 1,592 \pm 0,010$$

$$\Delta n_D^2 / x = 0,474 \pm 0,006$$

λ /cm	$\Delta \epsilon' / x$	$\bar{\nu}$ /cm ⁻¹	$\Delta \epsilon' / x$
33,110	0,0932*	145	0,0693
14,720	0,1773*	150	0,0561
10,000	0,2208*	155	0,0543
3,020	0,2655*	160	0,0404
1,393	0,2549*	165	0,0350
0,832	0,2342*	170	0,0302
0,398	0,1934*	175	0,0268
0,222	0,1700*	180	0,0238
0,116	0,1476	185	0,0232
0,0119	0,1416	190	0,0201
$\bar{\nu}$ /cm ⁻¹		195	0,0191
		200	0,0184
50	0,1605		
55	0,1641		
60	0,1504		
65	0,1536		
70	0,1499		
75	0,1513		
80	0,1434		
85	0,1375		
90	0,1499		
95	0,1304		
100	0,1297		
105	0,1275		
115	0,1241		
120	0,1188		
125	0,1139		
130	0,1155		
135	0,0954		
140	0,0815		

Diphenylamin in Heptan

$$\Delta\epsilon_s/x = 1,523 \pm 0,021$$

$$\Delta n_D^2/x = 0,800 \pm 0,023$$

λ/cm	$\Delta\epsilon'/x$	$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$\Delta\epsilon'/x$
33,110	0,0209*	145	0,0402
14,777	0,0487*	150	0,0481
10,000	0,0679*	155	0,0506
3,133	0,1712*	160	0,0546
1,383	0,1981*	165	0,0595
0,832	0,1617*	170	0,0657
0,398	0,1207*	175	0,0639
0,222	0,1119*	180	0,0760
0,116	0,1014	185	0,0808
0,0119	0,0569	190	0,0894
		195	0,0996
		200	0,0983
$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$			
50	0,1083		
55	0,0984		
60	0,0928		
65	0,0871		
70	0,0778		
75	0,0680		
80	0,0614		
85	0,0577		
90	0,0498		
95	0,0476		
100	0,0453		
105	0,0437		
110	0,0428		
115	0,0409		
120	0,0409		
125	0,0409		
130	0,0414		
135	0,0408		
140	0,0416		

Diphenylamin in Cyclohexan

$$\Delta \epsilon_s / x = 1,961 \pm 0,118$$

$$\Delta n_D^2 / x = 0,932 \pm 0,011$$

λ / cm	$\Delta \epsilon' / x$	$\Delta \epsilon'' / x$	$\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$	$\Delta \epsilon' / x$
15,029	0,1080	2,110	145	0,0529
9,935	0,1362	2,043	150	0,0545
3,035	0,2422		155	0,0561
1,539	0,2447		160	0,0671
0,837	0,2001		165	0,0717
0,442	0,1714		170	0,0713
0,116	0,1333		175	0,0781
0,0119	0,0865		180	0,0863
			185	0,0968
			190	0,1158
			195	0,1391
			200	0,1584
$\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$				
50	0,1250			
55	0,1153			
60	0,1046			
65	0,1038			
70	0,0927			
75	0,0879			
80	0,0921			
85	0,0665			
90	0,0809			
95	0,0675			
100	0,0618			
105	0,0600			
110	0,0604			
115	0,0552			
120	0,0542			
125	0,0459			
130	0,0523			
135	0,0514			
140	0,0330			

Diphenylamin in Dekalin

$$\Delta \epsilon_s / x = 1,217 \pm 0,035$$

$$\Delta n_D^2 / x = 0,474 \pm 0,018$$

λ / cm	$\Delta \epsilon' / x$	$\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$	$\Delta \epsilon' / x$
33,110	0,0466*	145	0,0514
14,780	0,0914*	150	0,0497
10,000	0,1227*	155	0,0559
3,133	0,1773*	160	0,0594
1,383	0,1393*	165	0,0619
0,832	0,1109*	170	0,0684
0,398	0,0920*	175	0,0747
0,222	0,0805*	180	0,0726
0,116	0,0846	185	0,0911
0,0337	0,1003	190	0,0997
0,0119	0,0650	195	0,1084
		200	0,1180
$\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$			
50	0,0961		
55	0,0983		
60	0,0901		
65	0,0940		
70	0,0842		
75	0,0748		
80	0,0693		
85	0,0649		
90	0,0613		
95	0,0577		
100	0,0540		
105	0,0530		
110	0,0509		
115	0,0494		
120	0,0473		
125	0,0484		
130	0,0484		
135	0,0485		
140	0,0511		

Dicyclohexylamin in Heptan

$$\Delta \epsilon_s / x = 1,213 \pm 0,071$$

$$\Delta n_D^2 / x = 0,337 \pm 0,007$$

λ /cm	$\Delta \epsilon' / x$
14,723	0,0727*
10,000	0,1080*
3,020	0,2630*
1,419	0,3105*
0,826	0,2699*
0,398	0,1838*
0,221	0,1393*
0,116	0,0914
0,0119	0,0345

$\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$

50	0,0599
55	0,0544
60	0,0580
65	0,0553
70	0,0482
75	0,0407
80	0,0373
85	0,0351
90	0,0292
95	0,0245
100	0,0198
105	0,0157
110	0,0136
115	0,0130
120	0,0101
125	0,0097
130	0,0100
135	0,0106
140	0,0128
145	0,0124
150	0,0193

Dicyclohexylamin in Cyclohexan

$$\Delta \epsilon_s / x = 1,554 \pm 0,071$$

$$\Delta n_D^2 / x = 0,427 \pm 0,018$$

λ / cm	$\Delta \epsilon' / x$	$\Delta \epsilon'' / x$
15,031	0,1303	1,421
9,953	0,1847	1,509
3,041	0,4389	
1,538	0,4414	
0,837	0,3496	
0,441	0,2824	
0,116	0,1146	
0,0119	0,0468	

 $\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$

50	0,0735
55	0,0656
60	0,0594
65	0,0566
70	0,0548
75	0,0573
80	0,0549
85	0,0495
90	0,0437
95	0,0407
100	0,0370
105	0,0370
110	0,0372
115	0,0344
120	0,0303
125	0,0282
130	0,0271
135	0,0280
140	0,0286
145	0,0302
150	0,0299

Dicyclohexylamin in Dekalin

$$\Delta \epsilon_s / x = 0,853 \pm 0,061$$

$$\Delta n_D^2 / x = 0,027 \pm 0,004$$

λ / cm	$\Delta \epsilon' / x$
14,720	0,1500*
10,000	0,2006*
3,020	0,3209*
1,393	0,2679*
0,832	0,1988*
0,398	0,1348*
0,222	0,0951*
0,116	0,0679
0,0337	0,0472
0,0119	0,0399

$\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$	
50	0,0452
55	0,0411
60	0,0483
65	0,0478
70	0,0460
75	0,0435
80	0,0418
85	0,0393
90	0,0372
95	0,0352
100	0,0333
105	0,0310
110	0,0292
115	0,0279
120	0,0264
125	0,0255
130	0,0250
135	0,0246
140	0,0252
145	0,0243
150	0,0276

Anhang B

Parameter der Mikrowellenabsorptionsgebiete

Tabelle I: Aromatisch gebundene Aminogruppe

a) Anilin

	Heptan	Cyclohexan	Dekalin
τ_1/ps	4,77 ₂	6,68 ₅	10,49 ₉
G ₁	0,48 ₉	0,49 ₇	0,51 ₇
τ_2/ps	1,13 ₄	1,20 ₇	1,00 ₀
G ₂	0,24 ₄	0,25 ₆	0,25 ₅
τ_3/ps	0,18 ₀	0,15 ₉	0,14 ₃
τ_{J3}/ps	0,03 ₇	0,03 ₆	0,04 ₂
G ₃	0,26 ₇	0,24 ₇	0,22 ₈

b) Mesidin

	Heptan	Cyclohexan	Dekalin
τ_1/ps	15,88 ₃	27,17 ₈	42,73 ₁
G ₁	0,51 ₇	0,52 ₂	0,50 ₉
τ_2/ps	1,33 ₄	1,22 ₀	0,92 ₆
G ₂	0,19 ₃	0,20 ₄	0,22 ₅
τ_3/ps	0,21 ₇	0,22 ₀	0,24 ₅
τ_{J3}/ps	0,04 ₃	0,02 ₈	0,02 ₇
G ₃	0,29 ₀	0,27 ₄	0,26 ₆

c) p-Toluidin

	Heptan	Cyclohexan	Dekalin
τ_1/ps	10,18 ₉	14,09 ₁	23,99 ₅
G ₁	0,36 ₉	0,36 ₇	0,37 ₅
τ_2/ps	0,70 ₃	0,73 ₉	0,76 ₄
G ₂	0,43 ₀	0,45 ₁	0,43 ₇
τ_3/ps	0,15 ₁	0,13 ₆	0,13 ₆
τ_{J3}/ps	0,05 ₆	0,05 ₃	0,05 ₃
G ₃	0,20 ₂	0,18 ₂	0,18 ₉

d) Trichloranilin

	Dekalin
τ_1/ps	45,54 ₂
G ₁	0,84 ₆
τ_2/ps	1,53 ₆
G ₂	0,10 ₅
τ_3/ps	0,16 ₄
τ_{J3}/ps	0,05 ₇
G ₃	0,05 ₀

Tabelle II: Aliphatisch gebundene Aminogruppe

a) Cyclohexylamin

	Heptan	Cyclohexan	Dekalin
τ_1/ps	4,86 ₆	6,78 ₈	10,14 ₂
G_1	0,25 ₅	0,24 ₀	0,25 ₉
τ_2/ps	2,00 ₉	2,12 ₃	2,60 ₀
G_2	0,66 ₁	0,68 ₇	0,67 ₁
τ_3/ps	0,28 ₃	0,23 ₉	0,17 ₇
τ_{J3}/ps	0,02 ₈	0,03 ₃	0,04 ₄
G_3	0,08 ₄	0,07 ₃	0,07 ₀

b) Aminomethylcyclohexan

	Heptan	Cyclohexan	Dekalin
τ_1/ps	10,26 ₂	11,42 ₉	15,79 ₃
G_1	0,16 ₀	0,15 ₉	0,15 ₇
τ_2/ps	2,18 ₄	2,68 ₂	3,58 ₅
G_2	0,69 ₀	0,68 ₉	0,71 ₅
τ_3/ps	0,37 ₂	0,31 ₁	0,30 ₅
τ_{J3}/ps	0,04 ₇	0,05 ₄	0,05 ₈
G_3	0,15 ₀	0,15 ₂	0,12 ₈

c) Benzylamin

	Heptan	Cyclohexan	Dekalin
τ_1/ps	4,33 ₃	5,19 ₇	14,12 ₈
G_1	0,44 ₁	0,44 ₆	0,44 ₀
τ_2/ps	1,73 ₀	1,84 ₃	2,23 ₂
G_2	0,40 ₁	0,41 ₄	0,41 ₁
τ_3/ps	0,21 ₂	0,16 ₆	0,20 ₄
τ_{J3}/ps	0,02 ₁	0,02 ₇	0,02 ₀
G_3	0,15 ₈	0,14 ₀	0,14 ₆

Tabelle III: Dimethylaminogruppe

a) NN-Dimethylanilin

	Heptan	Cyclohexan	Dekalin
τ_1/ps	10,83 ₁	15,34 ₆	30,16 ₂
G_1	0,85 ₃	0,84 ₉	0,83 ₀
τ_2/ps	0,44 ₀	0,54 ₃	1,97 ₅
G_2	0,08 ₇	0,07 ₆	0,08 ₄
τ_3/ps	0,13 ₇	0,17 ₈	0,17 ₄
τ_{J3}/ps	0,02 ₈	0,02 ₈	0,03 ₃
G_3	0,05 ₉	0,07 ₅	0,08 ₆

b) NN-Dimethyl-p-toluidin

	Heptan	Cyclohexan	Dekalin
τ_1/ps	20,77 ₄	32,92 ₅	59,56 ₃
G_1	0,70 ₇	0,71 ₆	0,69 ₃
τ_2/ps	6,70 ₇	1,82 ₄	2,29 ₉
G_2	0,09 ₅	0,09 ₅	0,09 ₅
τ_3/ps	0,21 ₂	0,20 ₇	0,23 ₃
τ_{J3}/ps	0,03 ₁	0,03 ₈	0,02 ₉
G_3	0,19 ₈	0,18 ₉	0,21 ₂

c) N,N,N',N'-Tetramethyl-p-phenylendiamin

Dekalin

τ_2/ps	2,67 ₂
G_2	0,50 ₇
τ_3/ps	0,27 ₀
τ_{J3}/ps	0,02 ₅
G_3	0,49 ₃

Tabelle IV: Moleküle mit mehreren Ringen

a) Triphenylamin

	Dekalin
τ_2/ps	10,09 ₈
G_2	0,33 ₂
τ_3/ps	0,23 ₆
τ_{J3}/ps	0,08 ₂
τ_{M3}/ps	0,04 ₂
G_3	0,66 ₈

b) N-Methyldiphenylamin

	Heptan	Cyclohexan	Dekalin
τ_1/ps	9,52 ₃	14,37 ₂	26,40 ₈
G_1	0,50 ₀	0,49 ₂	0,49 ₅
τ_2/ps	1,66 ₅	1,53 ₇	2,53 ₉
G_2	0,28 ₉	0,29 ₄	0,27 ₄
τ_3/ps	0,20 ₂	0,17 ₂	0,17 ₀
τ_{J3}/ps	0,05 ₆	0,04 ₆	0,04 ₅
G_3	0,21 ₀	0,21 ₄	0,23 ₂

c) Diphenylamin

	Heptan	Cyclohexan	Dekalin
τ_1/ps	9,88 ₆	14,39 ₂	19,38 ₄
G_2	0,60 ₅	0,60 ₁	0,61 ₂
τ_2/ps	1,23 ₇	1,75 ₀	1,74 ₅
G_2	0,10 ₃	0,10 ₁	0,10 ₈
τ_3/ps	0,19 ₀	0,21 ₂	0,19 ₇
τ_{J3}/ps	0,04 ₁	0,03 ₁	0,02 ₉
G_3	0,29 ₂	0,29 ₈	0,28 ₁

d) Dicyclohexylamin

	Heptan	Cyclohexan	Dekalin
τ_1/ps	8,09 ₉	10,07 ₆	16,31 ₇
P_1	1,50	1,48	1,42
G_1	0,84 ₈	0,87 ₄	0,83 ₈
τ_2/ps	0,31 ₇	0,49 ₅	1,36 ₃
G_2	0,08 ₄	0,06 ₄	0,08 ₄
τ_3/ps	0,12 ₆	0,14 ₂	0,12 ₉
τ_{J3}/ps	0,05 ₆	0,02 ₅	0,02 ₄
G_3	0,06 ₈	0,06 ₃	0,07 ₉

Diese Arbeit wurde auf Anregung von Herrn Prof. Dr. G. Klages am Institut für Physik der Johannes Gutenberg-Universität in Mainz ausgeführt. Meinem verehrten Lehrer möchte ich für die vielen lehrreichen Diskussionen und seine große Anteilnahme ganz besonders danken.

Ebenso danke ich meiner Gattin für die Ausführung der schriftlichen Endfassung.

LEBENS LAUF

Eckbert W i e c z o r e k

geboren am: 2. Juni 1950
in: Ludwigshafen/Rhein
Familienstand: verheiratet, eine Tochter

Schul Ausbildung: 1957-1961 Grundschule - Schillerschule
in Ludwigshafen-Oggersheim
1961-1969 Gymnasium - Staatliches Carl
Bosch-Gymnasium in Ludwigshafen/Rhein
19.6.1969 Reifeprüfung im naturwissen-
schaftlichen Zweig

Studium: WS 1969/70 Immatrikulation an der
Johannes Gutenberg-Universität in Mainz
Studiengang: Physik/Diplom
21.4.1972 Diplomvorprüfung
1974-1977 Diplomarbeit am Institut für
Physik in der Arbeitsgruppe Mikrowellen
20.5.1977 Diplomhauptprüfung
seit Juni 1977 Dissertation in der glei-
chen Arbeitsgruppe
Sept. 1977 Sommerschule: "Physik des
flüssigen Zustandes" in St. Georgen/Kärnten
seit 15.4.1979 wissenschaftlicher Mitarbei-
ter des Institutes für Physik

Mainz, im November 1981

